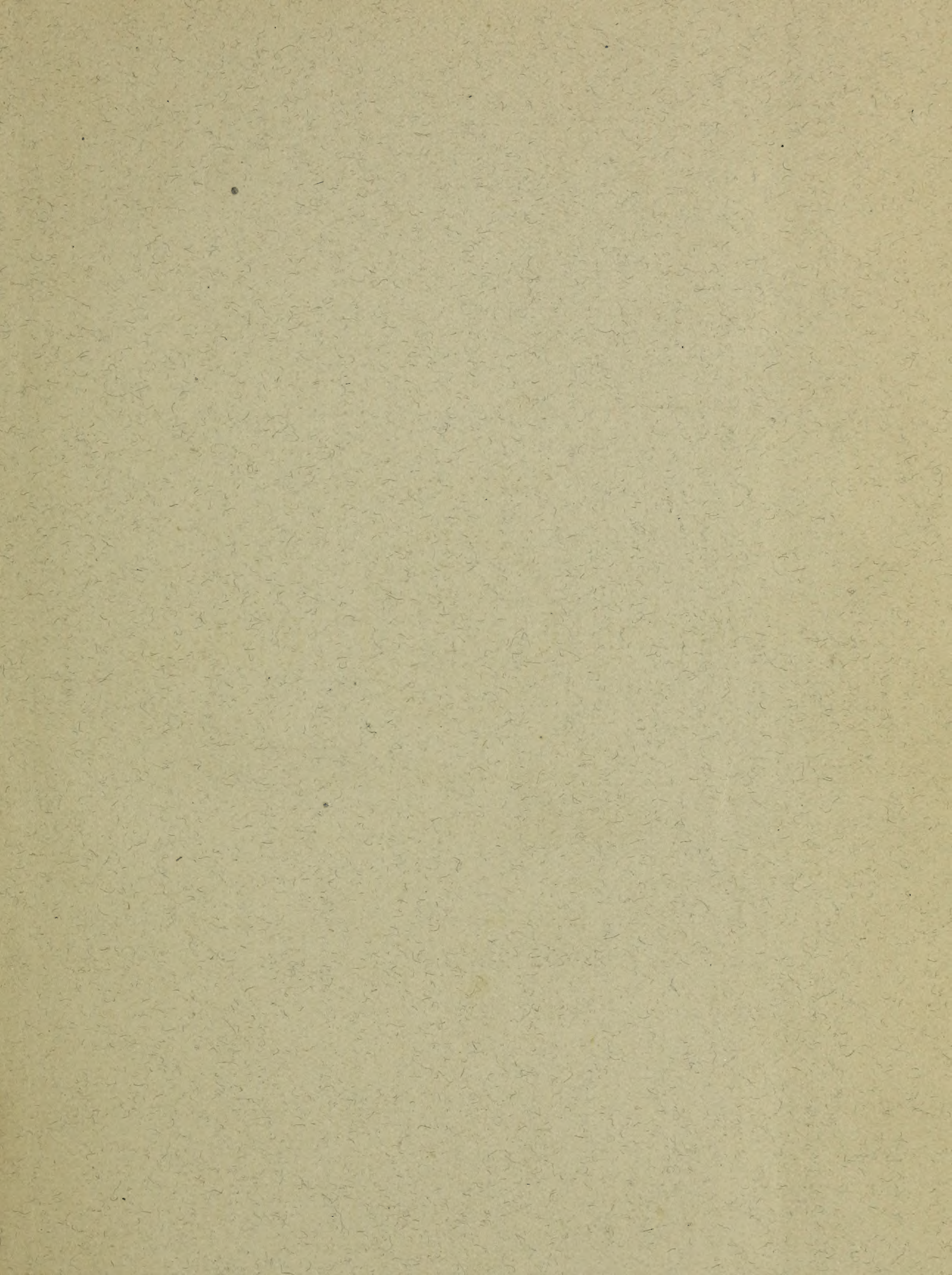
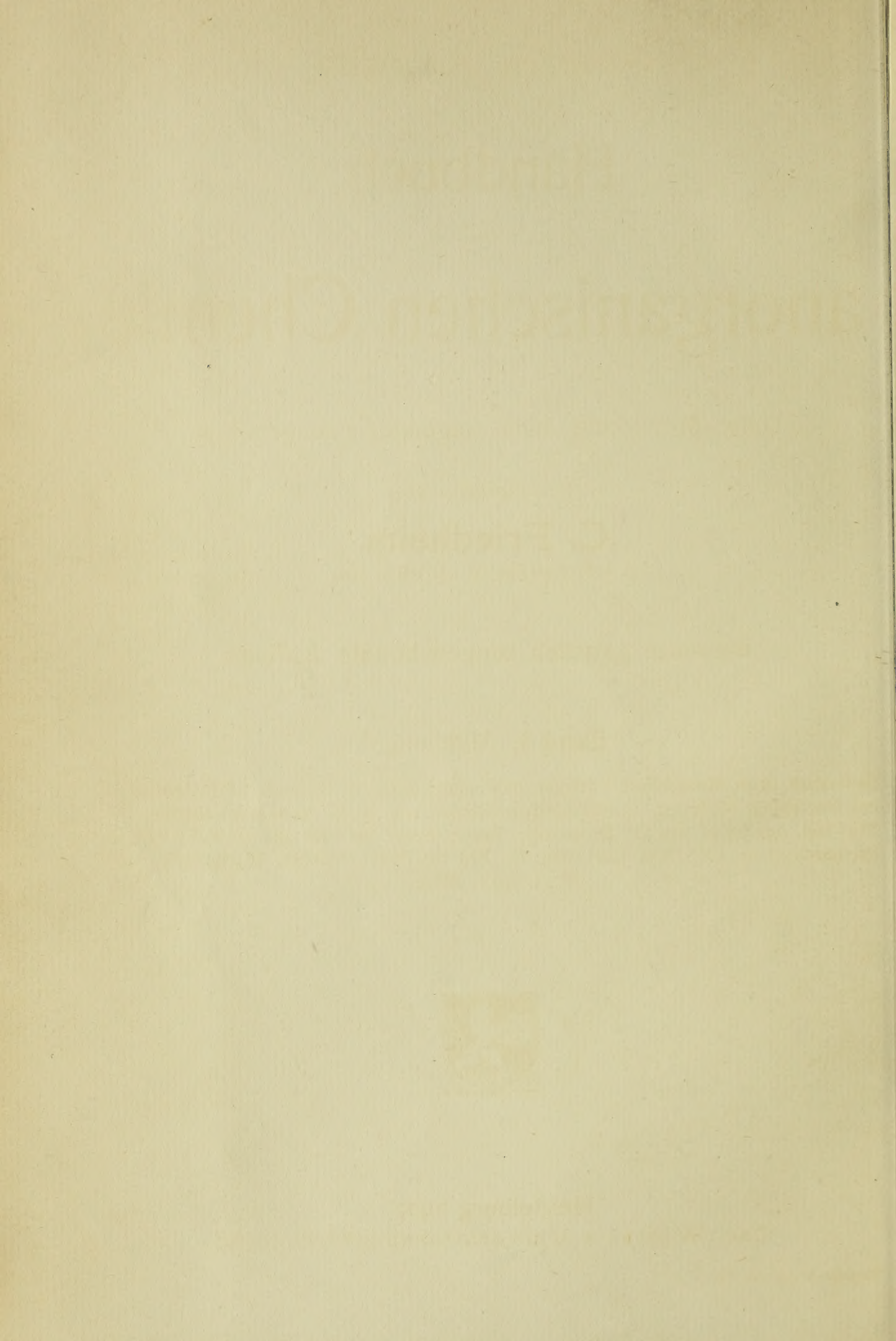








Gmelin-Kraut's

Handbuch
der
anorganischen Chemie

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

C. Friedheim
o. ö. Professor an der Universität Bern

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Band I, Abteilung I

Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase, bearbeitet von Dr. W. Prandtl, Privatdozent an der Universität München. — **Stickstoff,** bearbeitet von Dr. W. Schlenk, München. — **Schwefel,** bearbeitet von Dr. Br. Linne, Berlin (S. 332 bis 673) und Dr. F. Ephraim, Privatdozent an der Universität Bern (S. 673 bis 704). — **Selen,** bearbeitet von Dr. Br. Linne, Berlin.



Heidelberg 1907
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Archiv Nr. 135

Der Aufgabe, eine neue Auflage des anorganischen Teiles von „Gmelin's Handbuch der Chemie" herauszugeben, habe ich mich freudig unterzogen, ohne einen Augenblick die Schwierigkeit eines solchen Unternehmens zu verkennen. Aber ich habe bei meiner vielseitigen Tätigkeit zu eifrig die alte Auflage benutzt, um nicht selbst schon seit langen Jahren das allgemeine Bedürfnis nach einer Neuauflage mitzuempfinden.

Ueber die Fortschritte der anorganischen Chemie in den letzten dreißig Jahren gab das alte Werk nicht mehr Auskunft; auch war kein in diesem Zeitraume erschienenes Hand- oder Lehrbuch der anorganischen Chemie nur entfernt imstande, diese Lücke durch eine gleiche, eigenartige und erschöpfende Behandlung des Stoffes auszufüllen. So war man gezwungen, durch mühsames und zeitraubendes Nachschlagen in zahlreichen, zum Teil nur wenig zweckentsprechenden Registern verschiedener Werke sich die Ergänzung des Materials zusammenzutragen, das im „Gmelin" stets so bequem, übersichtlich, vollständig und zuverlässig dargeboten wurde und das Werk, gleichermaßen auf dem Gebiet der reinen und angewandten Chemie, zum unentbehrlichen Rüstzeug für den wissenschaftlich arbeitenden Chemiker machte.

Diese, wohl von sämtlichen älteren Fachgenossen geteilte Meinung über die Vorzüge des „Gmelin" in der bisherigen Form ließen es von Anfang an gegeben erscheinen, daß im wesentlichen an der Art der Behandlung des neuen und alten Stoffes nichts geändert werden durfte; nicht etwa aus einem konservativen Hange heraus, oder aus falsch verstandener Pietät für den unvergeßlichen Mann, welchem wir die Schöpfung unseres Werkes verdanken. Es mußte vielmehr das bleiben, was es bisher gewesen: ein zuverlässiges Quellenwerk für den *reifen* Chemiker bei seinen wissenschaftlichen und praktischen Arbeiten, welches unabhängig von bestimmten Theorien sämtliche anorganische Verbindungen, welche jemals dargestellt worden sind, vollständig und übersichtlich verzeichnet, jeden instand setzt, sich über die fleißige Arbeit von vielen Tausenden zu unterrichten, die Richtigkeit des Mitgeteilten selbst zu prüfen und selbst zu entscheiden, was nach seiner Ansicht falsch, was richtig ist.

Die objektive Berichterstattung, welche den früheren Auflagen unseres Werkes den Stempel aufgedrückt hatte, die Ausschaltung jeder elementaren Auseinandersetzung, soll auch das Leitmotiv der neuen Auflage sein. Wir wollen hier — was im Hinblick auf ein gleichzeitig erscheinendes, von anderer Seite herausgegebenes Werk ausdrücklich betont sein möge — kein *Lehrbuch* der anorganischen Chemie auf physikalisch-chemischer Grundlage schreiben, welches es auch dem Unerfahrenen ermöglicht, die Tatsachen unter einem bestimmten Gesichtswinkel kennen zu lernen, wobei

wir den Wert eines derartigen Werkes durchaus nicht verkennen. Unsere Ziele sind andere: Was wir bringen, gilt dem erfahrenen, wissenschaftlich arbeitenden Chemiker, einerlei, welches theoretische Buch er nebenbei benutzt. Wenn er nach anorganischen *Quellen* sucht, schnell und sicher zum Ziele kommen will, kann ihm auch die größte Bibliothek den „Gmelin" nicht ersetzen.

An die Stelle des organischen Teiles unseres Werkes ist im Laufe der Zeiten für den Organiker der „Beilstein" getreten. Wir bedürfen in der anorganischen Chemie nur einer neuen, umfassenden Auflage des „Gmelin", um das zu besitzen, was dem Organiker heute der „Beilstein" ist.

Dieses hohe Ziel zu erreichen wird dadurch bedeutend erschwert, daß seit Erscheinen der letzten Auflage so geraume Zeit vergangen ist und das Material nach den verschiedensten Richtungen hin ungeheuer angewachsen ist. Die Kräfte des einzelnen reichen zur Bewältigung desselben nicht entfernt aus: es mußte Arbeitsteilung stattfinden und — was übrigens schon bei den letzten Auflagen der Fall war — eine Reihe von Mitarbeitern gewonnen werden, welche, auf der Höhe der gestellten Aufgabe stehend, die zuverlässige Bearbeitung der einzelnen Teile unter Zugrundelegung der angedeuteten Prinzipien übernahmen. Dem Herausgeber liegt es dann ob, alles von gemeinschaftlichen Gesichtspunkten aus zu ordnen, da wir keine Sammlung von Einzelmonographien, sondern ein in sich geschlossenes, einheitliches Werk herauszugeben haben.

Ueber die *Anordnung des Stoffes* sei hier Folgendes bemerkt: Bei dem lexikalischen Charakter des Werkes ist es im Grunde ganz gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Elemente und ihre Verbindungen abgehandelt werden. Es wird daher diejenige die beste sein, welche die bequemste Auffindung jedes einzelnen Körpers bei der übersichtlichsten Anordnung des Ganzen ermöglicht. Es war zu erwägen, ob dem nicht eine alphabetische Aneinanderreihung der Elemente am besten entsprechen würde. Jedoch wurde aus Zweckmäßigkeitsgründen von einer wesentlichen Aenderung der bisherigen Reihenfolge abgesehen. Die traditionelle Einrichtung, die Elemente, welche einen ausgesprochen säurebildenden Charakter besitzen, dem zunächst abgehandelten Sauerstoff und Wasserstoff folgen zu lassen, ermöglicht es nämlich, die Salze bei jedem einzelnen Element zu behandeln, was die Uebersicht bedeutend erleichtert. Doch wurde in der jetzigen Auflage Stickstoff *zwischen* Wasserstoff und Schwefel gestellt, um bei jeder Säure die zugehörigen *Ammoniumsalze* behandeln zu können, außerdem auch sonst noch kleinere Umstellungen vorgenommen.

Die Gesamtanordnung des Werkes befindet sich auf S. IX.

Soweit als angängig, wurden also zusammengehörende Elemente möglichst wenig voneinander getrennt und in einem Bande belassen; auch wurde mit Rücksicht auf die Handlichkeit und das bedeutende Anwachsen des Stoffes die Zahl der Einzelbände wesentlich erhöht.

Der Umfang des Stoffes ist ferner dadurch größer geworden, daß zahlreiche, organische Reste enthaltende Verbindungen — entsprechend der Bedeutung, welche sie für die reine und angewandte anorganische Chemie in den letzten Dezennien mehr und mehr gewonnen haben — eine angemessene Berücksichtigung finden mußten. Es geschah dies in der Weise, daß in der neuen Auflage beim Kohlenstoff auch behandelt werden: Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Cyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure, Selen- und Tellurcyanwasserstoffsäure und ferner ihre Derivate von den vor Kohlenstoff abgehandelten Elementen, soweit dieselben für den anorganischen Chemiker wichtig sind. Bei den auf Kohlenstoff

folgenden Abschnitten finden sich dann die Acetate, Oxalate, Tartrate usw. beschrieben; es ist auch nicht unterlassen worden, andere wichtige Stoffe, wie Pyridin- und Chinolinverbindungen, Alkoholate, Aetherate usw. an richtiger Stelle gleichfalls gebührend zu würdigen, nicht minder die Doppelcyanide, die Nitroprusside u. dgl. —

Für die *Behandlung des Stoffes* sind die Grundsätze der alten Auflage maßgebend: das gesamte Material zu bringen, alles durch Literaturstellen zu belegen und Kristallographie, Mineralogie und Chemische Technologie (letztere auch unter Benutzung der Patentliteratur, namentlich der deutschen) in einer, dem Charakter eines Handbuchs der anorganischen Chemie Rechnung tragenden Weise zu berücksichtigen. Nicht minder sind die Ergebnisse der elektrochemischen und physicochemischen Forschung in das übrige Material verarbeitet worden, und auch die analytische Chemie hat die erforderliche, den bisherigen Auflagen gegenüber vermehrte Beachtung gefunden.

Besser als programmatische Erörterungen dürfte an dieser Stelle der Hinweis auf den Inhalt der im Laufe von nicht ganz zwei Jahren bereits erschienenen 35 Lieferungen des Werkes über die Ziele und die eingeschlagenen Wege zu deren Erreichung Aufklärung geben. Ein Vergleich der entsprechenden Abschnitte der alten und neuen Auflage wird leicht erkennen lassen, in welchem Maße eine Vergrößerung und Vertiefung des Stoffes durch Befolgung der auseinandergesetzten Prinzipien eingetreten ist. Es wird sich dabei ferner zeigen, daß durch eine übersichtliche Einteilung der einzelnen Abschnitte, durch an nötigen Stellen eingeschobene Uebersichten, ferner durch vielfache Verweisungen der Gebrauch des Werkes wesentlich erleichtert wird. Auch wird sich unschwer ersehen lassen, daß durchweg, dem Charakter desselben entsprechend, die größte Objektivität gewahrt worden ist und daß auch da, wo theoretische Anschauungen für sich oder im Zusammenhang mit anderen wiedergegeben sind, dieses Prinzip nie verlassen ist. —

Auf die Angabe der Literaturstellen ist durchweg die größte Sorgfalt verwendet worden: stets ist nicht nur die Bandzahl, sondern auch die zugehörende Jahreszahl angegeben. Da, wo das Original nicht zugänglich war — es ist dies relativ selten der Fall gewesen —, ist neben der Original- die Referatenstelle angeführt worden. Außerdem sind aber nach Möglichkeit auch dann, wenn die Originale selbst eingesehen worden sind, die Jahresberichte bzw. das Chemische Centralblatt angeführt, da vielen, welchen die Originale nicht zur Verfügung stehen, diese Referatenorgane zugänglich sein dürften. Die Literaturstelle ist immer nur an dem ersten Orte, an welchem der betreffende Autor genannt wird, angeführt, bei einer Wiederholung nur dann, falls inzwischen ein neuer Abschnitt begonnen ist. Sind verschiedene Stellen ein und derselben Arbeit des nämlichen Autors an verschiedenen Orten unseres Werkes zu zitieren, so wird nach Möglichkeit nicht die Anfangsseite der betr. Arbeit angegeben — namentlich bei sehr umfangreichen Originalabhandlungen — sondern die gerade in Betracht kommende Stelle, wodurch dem Benutzer der Zeitaufwand des Nachsuchens in der Originalarbeit erspart wird.

Die Titelabkürzungen der besonders häufig gebrauchten Journale finden sich auf Seite XIII ff. zusammengestellt. Daselbst nicht angeführte sind in ohne weiteres verständlicher Weise abgekürzt. Das gleiche gilt von den Titeln selbständiger Werke.

Die im Text gebrauchten Wortabkürzungen entsprechen meist denjenigen des Chemischen Centralblatts (vgl. Zusammenstellung auf S. XVIII);

Formeln sind im Text nur dann benutzt, wenn sie ohne weiteres übersetzbar sind.

Aus den alten Auflagen ist die Einrichtung übernommen worden, vor jedem Elemente bzw. vor größeren, in sich geschlossenen Abschnitten die wichtigsten älteren Arbeiten über den betr. Gegenstand anzuführen. Diese Angaben sind durch hervorragende neuere Arbeiten, ebenso durch die Anführung von Monographien und selbständigen Werken ergänzt worden. In diesem Falle wird im Texte, falls es sich um eine eindeutige Zurückverweisung handelt, nur der Name des betr. Autors genannt. Kommen aber mehrere Arbeiten desselben Autors in Betracht, so wird, auch wenn dieselben an der Spitze angegeben sind, in jedem Einzelfalle die Literaturstelle angeführt, wie dies oben auseinandergesetzt ist.

Auch eine weitere Einrichtung der früheren Auflagen ist beibehalten worden, welche dem „Gmelin“ eigentümlich sein dürfte: die Wiedergabe der Analysenresultate in den wichtigsten Fällen, besonders in solchen, wo es sich um nicht ganz aufgeklärte Stoffe oder die Gegenüberstellung der Forschungsergebnisse verschiedener Autoren handelt. In den ersten Auflagen dieses Werkes, in Zeiten, wo der Umfang des ganzen Materials im Vergleich mit dem heutigen ein verschwindender war, wurde damit gleichzeitig der Zweck verbunden, in den Text des Werkes eine Tabelle der prozentischen Zusammensetzung sämtlicher künstlich hergestellter anorganischer Verbindungen einzuschieben, eine zu jener Zeit noch leichter zu lösende Aufgabe. Heute liegt eine Zusammenstellung in diesem Sinne außerhalb des Rahmens unseres Werkes, da wir zuverlässige Tabellenwerke besitzen, welche im Bedarfsfalle bequeme Auskunft geben. Wenn aber doch in dieser Auflage Analysenresultate wiedergegeben werden, so ist der damit verbundene Hauptzweck folgender: Der Benutzer des Werkes soll in den Stand gesetzt werden, sich durch Vergleichung der theoretischen und gefundenen Werte ein Bild von der Genauigkeit der von einem bestimmten Autor an Hand bestimmter analytischer Methoden gewonnenen Zahlen zu machen. Die Möglichkeit dieses Vergleiches würde dahinfallen, wenn man die theoretische Zusammensetzung an Hand der jetzigen Atomgewichte umrechnen wollte, ohne dies gleichzeitig für die gefundenen Werte an Hand der Analysenzahlen und der Faktoren zu bewirken. Die für die letztgenannten Berechnungen nötigen Angaben fehlen nun in weitaus den meisten Arbeiten, sind auch nicht mehr zu rekonstruieren.

Deswegen sind, um die oben auseinandergesetzte Möglichkeit des Vergleichs offen zu halten, die Originalzahlen des betr. Autors beibehalten und, falls irgend möglich, die von demselben benutzten Atomgewichte angegeben: im übrigen muß auf Tabellenwerke verwiesen werden.

Für jedes Element ist in einem besonderen Abschnitte über die Resultate der Atomgewichtsforschung bis in die letzte Zeit berichtet, auch sind die von der Internationalen Atomgewichtskommission aufgestellten letzten Werte angegeben: jedermann kann also im Bedarfsfalle aus dem Werke selbst die nötigen Werte für Be- und Umrechnungen entnehmen. In den Nachträgen werden etwaige Aenderungen angeführt werden, welche bis zu dem, für jeden Einzelband in dem Vorwort angegebenen Abschlußtermin desselben eingetreten sind. Das erscheint für den Charakter unseres Werkes richtiger, als sich von Anfang an auf eine bestimmte Atomgewichtstabelle festzulegen. Die Folge hiervon würde nur sein, daß während der auf annähernd sechs Jahre geschätzten Erscheinungsdauer desselben eingetretene Aenderungen bei der wieder nötig werdenden Berücksichtigung Verwirrung anrichten und Inkonsequenzen hervorrufen

müßten. Zieht man z. B. in Betracht, daß, um nur einen Fall anzuführen, der Stickstoffwert von 14.04 in 1906 auf 14.01 in 1907 heruntergegangen ist, so ergibt sich schon während der Erscheinungsdauer eines Bandes eine Veränderung des Wertes, welche bei der Umrechnung der Analysenresultate mehr Nachteil als Vorteil schaffen würde.

Für jeden einzelnen Band wird in einem kurzen Vorwort angegeben, bis zu welchem Zeitpunkte die Literatur berücksichtigt werden konnte: die Einrichtung der „Nachträge“ ermöglicht dies fast bis in die jüngste Zeit hinein.

In jedem Einzelbande werden auch die Namen der betr. Bearbeiter der einzelnen Kapitel angeführt. — Von Lieferung 21 ab erfreue ich mich bei der Erledigung der umfangreichen und manchmal recht schwierigen Redaktionsarbeit des wertvollen fachmännischen Beistandes von Herrn Dr. A. J. Kieser, Bern.

Ich möchte es schließlich nicht unterlassen, auch an dieser Stelle, wie es schon auf den Umschlägen der Einzellieferungen — vielfach mit erfreulichem Erfolge — geschehen ist, den in Wissenschaft und Praxis stehenden Fachgenossen eine herzliche Bitte auszusprechen! Auch beim besten Willen und bei der größten Gewissenhaftigkeit ist eine lückenlose Wiedergabe des umfangreichen Materials eine unter den jetzigen Verhältnissen nur äußerst schwierige Aufgabe. Je mehr sich die Freunde des Werkes dazu entschließen, ihr Interesse an demselben dadurch zu betätigen, daß sie auf Irrtümer und Lücken der alten und neuen Auflage aufmerksam machen und je mehr sie durch Einsendung von älteren und neueren Separatabzügen die Bearbeitung des Materials fördern helfen, um so mehr wird auch der Zweck dieses Werkes, der Gesamtheit zu nützen, sich mit Erfolg verwirklichen lassen.

Bern, im Juli 1907.

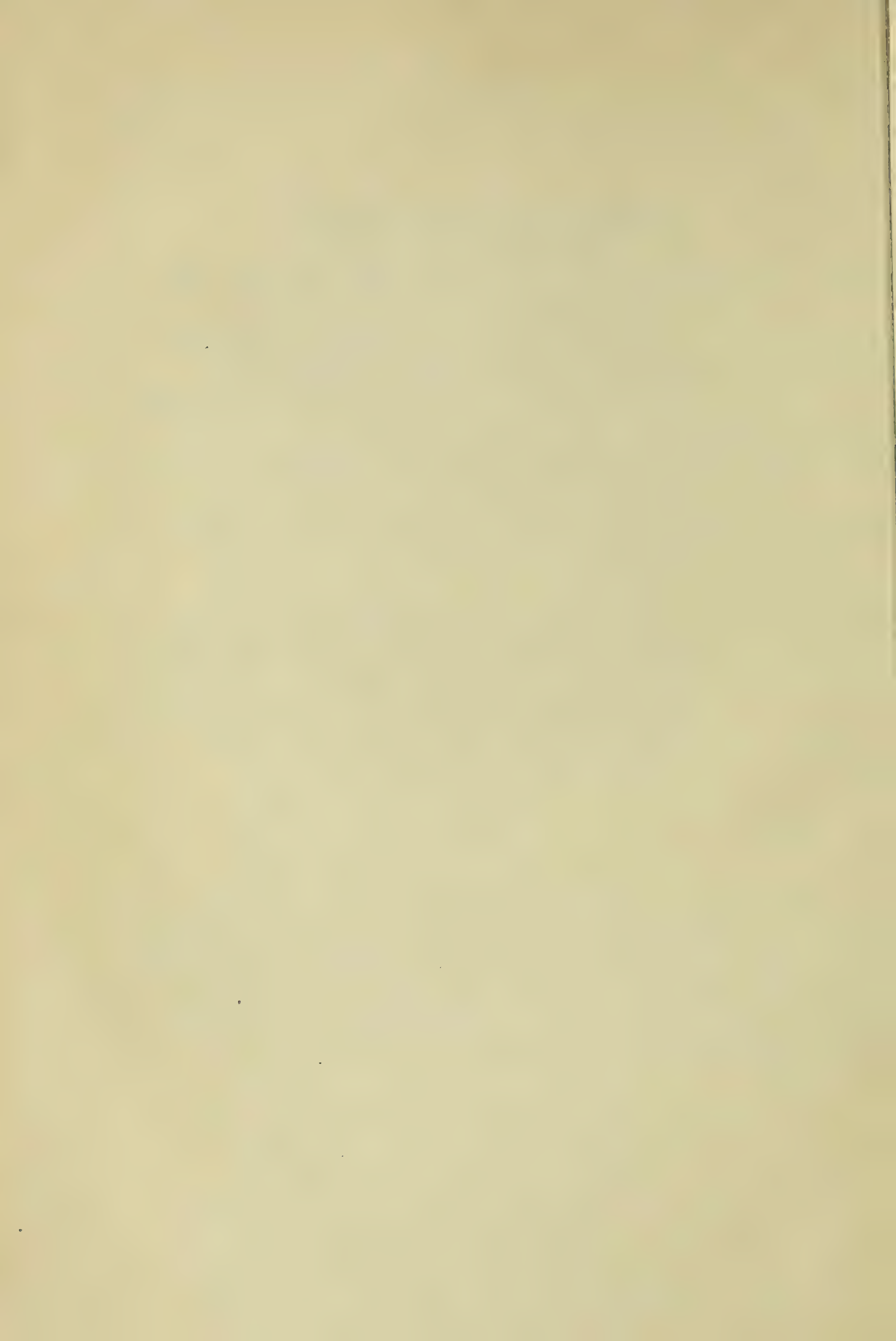
Carl Friedheim.



Anordnung des ganzen Werkes:

Band I,	1. Abt.:	Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase, Stickstoff, Schwefel, Selen.
	2. „	Fluor, Chlor, Brom, Jod, Phosphor, Bor, Kohlenstoff.
Band II,	1. Abt.:	Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium.
	2. „	Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium.
Band III,	1. Abt.:	Titan, Silicium, Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran.
	2. „	Radioaktive Stoffe, Vanadin, Mangan, Arsen, Antimon, Tellur, Wismut.
Band IV,	1. Abt.:	Zink, Cadmium, Indium, Gallium, Germanium, Zinn, Thallium.
	2. „	Blei, Eisen.
Band V,	1. „	Nickel, Kobalt, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold.
	2. „	Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium.
Band VI.		Zirkonium, Thorium, Cer, Lanthan, Didym (Neodym, Praseodym), Samarium, Yttrium, Ytterbium, Scandium, Erbium, Terbium, Tantal, Niob und weitere hierher gehörende Stoffe.

Bei jedem Element werden lediglich die Verbindungen mit allen vorher angeführten Elementen in der angegebenen Reihenfolge behandelt; nur die Wasserstoffverbindungen werden vor den Sauerstoffverbindungen aufgeführt. Es finden sich also unter den Verbindungen z. B. des Siliciums zuerst die mit Wasserstoff, dann die mit Sauerstoff und weiter der Reihe nach diejenigen bis zu den Verbindungen mit Titan, nicht mehr aber die Verbindungen mit sämtlichen auf Silicium folgenden Elementen, Chrom bis Niob. Diese werden bei jedem einzelnen Element besprochen.



Vorwort

zur ersten Abteilung des ersten Bandes.

Die erste Abteilung des ersten Bandes enthält die folgenden Kapitel:

Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase, bearbeitet von Dr. W. Prandtl, Privatdozent an der Universität München.

Stickstoff, bearbeitet von Dr. W. Schlenk, München.

Schwefel, bearbeitet von Dr. Br. Linne, Berlin (S. 332 bis S. 673) und Dr. F. Ephraim, Privatdozent an der Universität Bern (S. 673 bis S. 704).

Selen, bearbeitet von Dr. Br. Linne, Berlin.

Text und Nachtrag berücksichtigt für die abgehandelten Elemente und Verbindungen die Literatur, über welche im Chemischen Centralblatt bis zum 1. April 1907 referiert worden ist.

Bern, im Juli 1907.

Carl Friedheim.



Journal-Abkürzungen.

Die Titel selbständiger Werke und hier nicht angeführter Journale sind im Texte wiedergegeben oder in ohne weiteres verständlicher Weise abgekürzt.

Abkürzung	Titel
Allgem. Chem. Ztg.	Allgemeine Chemiker-Zeitung. Wien.
Am. Chem. J.	American Chemical Journal, Baltimore.
Am. Chemist	The American Chemist.
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy.
Am. J. sci (Sill.)	The American Chemical Journal of Sciences and Arts SILLIMAN-DANA, New Haven und New York.
Analyst	The Analyst, London.
Ann. [Ann. Pharm.]	Annalen der Chemie und Pharmacie, begr. von LIEBIG, Leipzig.
Ann. Chim.	Annales de chimie, ou recueil de mémoires concernant la chimie et les arts qui en dépendent et spécialement la pharmacie. Paris 1789 bis 1815, 96 Bände.
Ann. chim. anal. appl.	Annales de Chimie analytique, Paris.
Ann. Chimica	Annali di Chimica e di Farmacologia.
Ann. Chim. Phys.	Annales de Chimie et de Physique, Paris.
Ann. Min.	Annales des Mines, Paris.
Ann. Phil. [Ann. of Phil.]	Annals of Philosophy. London. Band 1 bis 16 von 1813 bis 1820 by TH. THOMSON, Band 17 bis 28 als „New Series“ by RICHARD PHILIPPS 1821 bis 1826.
Ann. Phys.	Annalen der Physik. Fortsetzung von Wiedemann's Annalen von 1900 ab. Bis 1906 herausgegeben von DRUDE.
Ann. sc. Ec. norm.	Annales scientifiques de l'Ecole normale supérieure, Paris.
Anz. Wien. Akad.	Wiener Kais. Akademie der Wissenschaften, Math.-naturw. Klasse, Sitzungsanzeiger.
Ap. Ztg.	Apotheker-Zeitung. Berlin.
Arb. Kais. Ges.-Amt.	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Berlin.
Arch. exp. Path.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, Leipzig.
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene. München.
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.
Arch. néerland.	Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, Haarlem.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmacie, Hannover und Halle.
Arch. phys. nat.	Archive des sciences physiques et naturelles. Genève.
Arch. wiss. Phot.	Archiv für wissenschaftliche Photographie, Halle.
Atti dei Linc.	Atti della Reale Accademia dei Lincei, Roma.
Ber.	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin.
Ber. Berl. Akad.	Sitzungsberichte der preußischen Akademie der Wissenschaften, Berlin.
Ber. Dtsch. Pharm. Ges.	Berichte der deutschen pharmaceutischen Gesellschaft, Berlin.

Ber. Wien. Akad.	Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Wien.
Berg- u. hüttenm. Ztg.	Berg- und hüttenmännische Zeitung, Leipzig.
Berl. Jahrb.	Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. Berlin 1795 bis 1841. 45 Bände.
Bibl. univ.	Bibliothèque universelle. Sciences et Arts. Genève 1816 bis 1835. 60 Bände.
Boll. Chim. Farm.	Bolletino chimico farmaceutico, Mailand.
Br. Arch.	Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland von RUD. BRANDES. 1822 bis 1831. 39 Bände. Schmalkalden, Lemgo.
Bull. Acad. Belg.	Bulletin de l'Academie royale des Sciences et Belles-Lettres de Belgique, Bruxelles.
Bull. Acad. Pétersb.	Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.
Bull. soc. chim.	Bulletin de la Société chimique, Paris.
Bull. soc. d'encourag.	Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale, Paris.
Bull. soc. franç. minér.	Bulletin de la Société minéralogique de France, Paris.
Bull. soc. Mulhouse.	Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.
Bull. soc. St. Pétersb.	Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. St. Petersburg.
C.-B. [C.-Bl.]	Chemisches Centralblatt, Hamburg, Leipzig und Berlin.
C.-B. Bakteriol.	Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde. Jena.
C.-B. Med.	Centralblatt für innere Medizin. Leipzig.
C.-B. Physiol.	Centralblatt für Physiologie. Wien.
Chem. Gaz.	Chemical gazette v. W. FRANCIS. 1842 bis 1859. London.
Chem. Ind.	Die chemische Industrie, Berlin.
Chem. N.	The Chemical News, London.
Chem. Soc. Quart. J.	Quarterly Journal of the Chemical Society of London. 1848 bis 1862. 15 Bände. London.
Chem. Ztg.	Chemiker-Zeitung, Cöthen.
Cimento	Il Cimento, Pisa.
Compt. chim.	Comptes rendus des travaux de chimie par LAURENT et GERHARDT. Paris 1849 bis 1851.
Compt. rend.	Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, Paris.
Crell. Ann.	Chemische Annalen von Dr. LORENZ v. CRELL. Helmstedt und Leipzig. 1784 bis 1804. 40 Bände.
Crell. chem. J.	Chemisches Journal von Dr. LORENZ CRELL. Lemgo 1778 bis 1781. 6 Teile.
Crell. N. Entd.	Die neuesten Entdeckungen in der Chemie, von Dr. LORENZ CRELL. Leipzig 1781 bis 1784. 12 Teile.
Danske Vidensk. Selsk. Forh.	Oversight over det Kgl. Danske Videnskabnes Selskabs Forhandlingen, Kopenhagen.
Dingl. [Dingl. pol. J.]	DINGLER's Polytechnisches Journal, Stuttgart.
Edinb. J. of Sc.	The Edinburgh Journal of Science by D. BREWSTER. Edinburg und London 1824 bis 1829. 10 Bände.
Edinb. med. J.	Medical Journal Edinbourgh.
Edinb. phil. J.	The Edinburgh philosophical (und New philosophical) Journal by ROB. JAMESON. 1819 bis 1826, 14 Bände; 1826 bis 1854, 57 Bände; 1855 bis 1864, 20 Bände.
Elektrochem. Z.	Elektrochemische Zeitschrift. Berlin.
Gazz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana, Palermo.
Gehl.	Neues allgemeines Journal der Chemie von A. F. GEHLEN. Berlin 1803 bis 1805. 6 Bände. — Journal für die Chemie und Physik von A. F. GEHLEN, Berlin, und Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie von A. F. GEHLEN. Berlin 1806 bis 1810. 9 Bände. Vorläufer von Schweigg.
Ges. Wiss. Götting.	Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.

Gilb.	Annalen der Physik, später der Physik und physikalischen Chemie von L. W. GILBERT. Halle und Leipzig 1799 bis 1824. 76 Bände. Vorläufer von Pogg.
GREN A. J. und GREN N. J.	Journal der Physik von F. A. GREN. Halle u. Leipzig 1790 bis 1794, 8 Bände. — 1795 bis 1797, 4 Bände.
Jahrb. Miner.	Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie, Stuttgart.
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the american chemical Society, New York.
J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften; begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, Gießen.
J. Chem. Soc.	Journal of the chemical Society, London.
J. Chim. méd.	Journal de Chimie médicale, Paris.
J. d'agric. prat.	Journal d'agriculture pratique, Paris.
Jenaische Z. oder Jenaische Z. Med. Naturw.	Jenaer Zeitschrift für Medizin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. Leipzig 1864 bis 1871. 6 Bände.
J. f. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, München.
J. of Phys. Chem.	The Journal of Physikal Chemistry, Ithaca, U. S. A.
J. Chim. Phys.	Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts par ROSIER, dann von DELAMETHÉRIE, dann von BLAINVILLE. Paris 1771 bis 1823. 96 Bände.
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute, Philadelphia.
Instit.	L'Institut; section des sciences mathém., physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. Paris.
J. Pharm.	Journal de pharmacie 1815 bis 1841, 27 Bände. Von 1842 ab Journal de pharmacie et de chimie. (s. d.)
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie, Paris.
J. Phys.	identisch mit J. Chim. Phys.
J. polytechn.	Journal de l'école polytechnique. Paris 1797. 22 Hefte.
J. prakt. Chem. [J. pr. Chem.]	Journal für praktische Chemie, Leipzig.
J. prakt. Pharm.	Jahrbuch für praktische Pharmacie und verwandte Fächer von HERBERGER und WINCKLER, C. HOFFMANN und WINCKLER, WALZ und WINCKLER. Landau bis 1853. 27 Bände.
J. russ. phys. Ges.	Journal de la Société physico-chimique russe, St-Pétersbourg.
J. Sci. Coll. Tokio	The Journal of the College of science, imperial university of Tokio.
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of chemical Industry, London.
Kastn. Arch.	Archiv für die gesamte Naturlehre, von 1830 an, mit dem 19. Bande unter dem Titel „Archiv für Chemie und Meteorologie" von K. W. G. KASTNER. Nürnberg 1824 bis 1835. 27 Bände.
Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.	Vgl. unter Danske.
K. Sv. Vet. Akad. Handl.	Kongliga Svenska vetenskaps Academien Handlingar, Stockholm.
Laboratory	Laboratory London 1867, 2 Bände.
Landw. Versuchsstat.	Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen, Berlin.
Mag. Pharm.	Magazin der Pharmacie, zuerst von HAENLE, dann von GEIGER. Karlsruhe 1823 bis 1831. 36 Bände.
Mém. Acad. Pétersb.	Bulletin de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg.
Mém. de l'acad. des scienc.	Mémoires de l'Académie des Sciences, Paris.
Monatsh.	Monatshefte für Chemie, Wien.
Monit. scient.	Moniteur scientifique de Quesneville, Paris.
Nederl. Tijdschr. Pharm.	Nederlandsch Tydschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie onder redactie von Prof. H. WEFERS BETTINK en C. GULDENSTEEDEN EGELING, Haag 1884 bis 1902, erschien von 1868—1881 unter dem Titel Nieuw Tydschrift voor de Pharmacie in Nederland onder redactie von P. J. HAAXMANN und 1882—1888 onder redactie von P. J. HAAXMANN en W. A. L. LEGEBEKE.

N. Edinb. Phil. J.	vgl. Edinb. phil. J.
N. Jahrb. Miner.	Neues Jahrbuch für Mineralogie. Stuttgart.
N. Jahrb. Pharm.	Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer von G. F. Walz und F. L. Winckler, dann von F. Vorwerk. 1854 bis 1872, 38 Bände. Speyer.
Nova Acta Upsal.	Nova acta regiae societatis scientiarum. Upsala.
N. Quart. J. of sci.	The quarterly Journal of Science, Literatur and Art. London 1816 bis 1827, 22 Bände; New Series, 1827 bis 1830, 7 Bände.
N. Repert.	Neues Repertorium für Pharmacie, herausgegeben von L. A. Buchner. München 1852 bis 1876.
N. Tr.	Journal der Pharmacie und Neues Journal der Pharmacie von J. B. Trommsdorff. Leipzig 1794 bis 1816, 25 Bände, und 1817 bis 1834, 27 Bände.
Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.	Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademien Handlingar, Stockholm.
Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.	Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen. Wien.
Pasteur Ann.	Annales de l'institut Pasteur. Paris.
Pharm. Archs.	Pharmaceutical Archives.
Pharm. J.	The pharmaceutical Journal and Transactions, London.
Pharm. C.-B.	Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt, seit 1857 Chemisches Centralblatt.
Pharm. C.-H.	Pharmaceutische Centralhalle, Berlin.
Pharm. Post.	Pharmaceutische Post. Wien.
Pharm. Rev.	Pharmaceutical Review.
Pharm. Trans.	vgl. Pharm. J.
Pharm. Viertelj.	Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie von C. C. Witstein. 1852 bis 1873, 22 Bände.
Pharm. Ztg.	Pharmaceutische Zeitung, Berlin.
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal, by Tilloch (and Taylor). London 1798 bis 1826, 68 Bände. Dann wieder von 1851 ab erscheinend.
Phil. Mag. Ann.	The Philosophical Magazine and Annals, by R. Taylor and R. Phillips. 1827 bis 1832, 11 Bände.
Phil. Mag. J.	The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, by Brewster, Taylor and R. Phillips. 1832 bis 1850, 37 Bände.
Phil. Trans.	vgl. Trans. Roy. Soc.
Physikal. Z.	Physikalische Zeitschrift (Riecke und Simon), Leipzig. Von 1899 ab.
Pogg. [Pogg. Ann.]	Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorf. Leipzig 1824 bis 1873. Von 1877 bis 1899 von Wiedemann. Von 1900 ab Drude's Annalen.
Polyt. Centr.	Polytechnisches Centralblatt, Berlin.
Polyt. Notizbl.	Polytechnisches Notizblatt, herausgegeben von R. Böttger. Frankfurt a. M. 1846, 49 Bände.
Proc. Am. Acad.	Proceedings of the American Academy of arts and sciences.
Proc. Chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society of London.
Proc. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society of London.
Quart. Journ. of Sc.	vgl. N. Quart. J. of sci.
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Receuil de travaux chimiques des Pays-Bas, Leiden.
Repert.	Repertorium für die Pharmacie von J. A. Buchner, der erste Band von A. F. Gehlen. Nürnberg und Erlangen 1815 bis 1851.
Répert. Chim. appl.	Répertoire de Chimie pure et appliquée. Comptes Rendus des applications de la Chimie en France et à l'Etranger, par Ch. Barreswill, avec la collaboration de Daniel Köchlin, Hervé Mangou, Em. Kopp, de Clermont pour la France; Knapp, Böttger, Sobrero, Rosing, Boutlerow pour l'Etranger. 5 vols. 8°. Paris 1858 bis 1863. Von 1864 ab unter dem Titel Bulletin de la Société chimique de Paris.

Report. of Pat. Invent.	Report. of Patent Inventions, London.
Riv. sc. indust.	Rivista scientifica industriale, Florenz.
Sächs. Ber.	Berichte der sächsischen Gesellschaft der Wissenschaft. Leipzig.
Scher. Ann.	Allgemeine Nordische Annalen für die Chemie von AL. NIC. SCHERER. Petersburg 1819 bis 1822, 8 Bände.
Scher. J.	Allgemeines Journal der Chemie, herausgegeben von Dr. AL. NIC. SCHERER. Leipzig 1799 bis 1803, 10 Bände.
Scher. N. Bl.	Nordische Blätter für die Chemie von AL. NIC. SCHERER. Halle 1817, 1 Band.
Schw.	Journal für Chemie und Physik, herausgegeben von Dr. S. C. SCHWEIGGER, später in Verbindung mit D. MEINECKE, dann mit FR. W. SCHWEIGGER-SEIDEL, endlich von letzterem allein. Nürnberg und Halle 1811 bis 1833, 69 Bände. Vorgänger von J. prakt. Chem.
Schweiz. Wchschr. f. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie, Zürich.
Sitzungsber. Bayr. Akad.	Sitzungsberichte der bayr. Akademie der Wissenschaften, München.
St. u. Eisen.	Stahl und Eisen. Düsseldorf.
Taschenb.	Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker, herausgegeben bis 1803 von GÖTTLING, bis 1819 von BUCHHOLZ, bis 1829 von TROMMSDORFF. 1780 bis 1829, 50 Bände. Weimar und Jena.
Techn. J. B.	vgl. WAGNERS Jahresber.
Tidskr. för Phys. og Kem.	Tidsskrift en Nyt Tidsskrift for Physik og Kemi, Kopenhagen.
Trans. Nova Scot. Inst.	Transactions of the Nova Scotian Institute of Science, Halifax.
Trans. Roy. Soc.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Trans. Roy. Soc. of Edinbourgh	Transactions of the Royal society of Edinbourgh.
Upsala Förh.	Upsala Läkareförenings Förhandlingar.
Verh. physik. Ges. Berl.	Verhandlungen der physikal. Gesellschaft in Berlin, 1882—1892.
Vidensk. Selsk. Skr.	vgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.
Wagners Jahresber.	Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie, Leipzig.
Wied. Ann. [Ann. (Wied.)]	Annalen der Physik und Chemie (WIEDEMANN). Seit 1900 Annalen der Physik, Leipzig.
Wied. Ann. Beibl.	Beiblätter zu WIEDEMANN's Annalen, Leipzig.
Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden.
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin.
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie, Hamburg und Leipzig.
Z. Biolog.	Zeitschrift für Biologie. München.
Z. Chem.	Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik; nachher „Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Archiv und kritisches Journal". Herausgegeben von ERLENMEYER, LEWINSTEIN u. a. 1858 bis 1864, 7 Jahrgänge. Erlangen. — Neue Folge, herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER. Leipzig 1865 bis 1871, 7 Bände.
Z. compr. fl. Gase.	Zeitschrift für komprimierte und flüssigeGase. Weimar.
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie, Halle. I. Jahrg. (1894—1895) unter dem Titel: Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie.
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften, herausgegeben von GIEBEL und HEINTZ, jetzt von BRANDES unter dem Titel: Zeitschrift für Naturwissenschaften, Stuttgart.
Z. Hygiene	Zeitschrift für Hygiene. Leipzig.

Z. Kryst. — Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, Leipzig.
Z. Pharm. — Zeitschrift für Pharmacie, bis 1860, herausgegeben von H. Hirzel, Leipzig.
Z. Physik. — Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften von Baumgartner, seit 1837 von Holger. Wien 1832 bis 1840, 7 Bände.
Z. physiol. Chem. — Zeitschrift für physiologische Chemie. Straßburg.
Z. physik. Chem. — Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöcheometrie und Verwandtschaftslehre, Leipzig.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
abs. oder absol. absolut.
Ae. Aether.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
At.-Gew. Atomgewicht.
Best. Bestimmung.
B. Bildung.
Bzl. Benzol.
ca. circa.
D. Dichte (Spez. Gewicht).
$D.^{16}$ Spez. Gew. bei 16°.
$D.^{20}_{4}$ Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
D. R.-P. Deutsches Reichs-Patent.
Einw. Einwirkung.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Entw. Entwicklung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
Gew. Gewicht.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heiß.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoz.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
konz. konzentriert.
korr. korrigiert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.
mkr. mikroskopisch.
n. normal: dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
% Prozent.
‰ Promille.
%ig prozentig.
‰ig promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
schm. schmelzend, schmilzt.
Schmp. Schmelzpunkt.
sd. siedend, siedet.
Sdp. Siedepunkt.
sll. sehr leicht löslich.
spez. Gew. spezifisches Gewicht.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
T. Teil, Teile.
Temp. Temperatur.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unter dem Mikroskop.
V. Vorkommen.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vers. Versuch.
W. Wasser.
w. warm.
Wrkg. Wirkung.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdopplung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge.

Inhalt

der ersten Abteilung des ersten Bandes.

SAUERSTOFF.

WASSERSTOFF.

Wasserstoff und Sauerstoff.

HELIUM, ARGON, NEON, KRYPTON, XENON.

STICKSTOFF.

Stickstoff und Wasserstoff.

Stickstoff und Sauerstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff.

SCHWEFEL.

Schwefel und Wasserstoff.

Schwefel und Stickstoff.

Schwefel, Stickstoff und Wasserstoff.

Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff.

Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Stickstoffhaltige Verbindungen des Schwefels, welche nicht in den früheren Abschnitten abgehandelt worden sind.

SELEN.

Selen und Wasserstoff.

Selenwasserstoff. H_2Se.

Selen und Sauerstoff.

Selen und Stickstoff.

Selen, Stickstoff und Wasserstoff.

Selen, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Selen und Schwefel; Schwefelselene.

Selen, Schwefel und Sauerstoff.

Selen, Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff.

Selen, Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Ergänzungen und Berichtigungen.

Nichtmetallische einfache Stoffe und ihre Verbindungen untereinander.

ERSTES KAPITEL.

SAUERSTOFF.

Der elementare Sauerstoff ist in zwei *allotropischen Modifikationen* bekannt und zwar

1. *als gewöhnlicher, inaktiver Sauerstoff,* dessen Molekül im Gaszustande aus zwei Atomen besteht; er ist unter geeigneten Bedingungen auch als Flüssigkeit und als fester Körper existenzfähig.

2. *als sog. aktiver Sauerstoff oder Ozon* mit dem Molekulargewicht O_3; bei gew. Temperatur gasförmig, kann aber zu einer Flüssigkeit komprimiert werden.

Was neuerdings neben Ozon als *aktiver Sauerstoff* bezeichnet wird, ist entweder Sauerstoff in *statu nascendi* oder auch chemisch gebundener Sauerstoff, wenn er Oxydationen veranlaßt, die durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht herbeigeführt werden.

I. Gewöhnlicher, inaktiver Sauerstoff O_2.

Priestley. *Exper. and Observ. on differ. kinds of air.* London 1775—1777. 2, 29; 3, 1.
— *Exper. and Observ. relating to various branches of natural Philosophy.* London 1779. 1, 192.
Scheele. *Abhandlung von der Luft und dem Feuer.* Upsala u. Leipzig 1777.
— Neue Bemerkungen. *Crell. Ann.* 1785, 2, 229 u. 291.
Lavoisier's Abhandlungen. *Crell. chem. J.* 4, 140; 5, 125. — *Crell. chem. Ann.* 1786. 1, 33 u. 136; — 1788. 1, 354, 441, 528, 550 u. 552; 2, 55, 262, 431 u. 433; — 1789. 1, 145, 162, 260 u. 323; 2, 68, 145 u. 433; — 1790. 1, 69 u. 518; — 1791. 1, 71.
— *System der antiphlogistischen Chemie,* übers. v. Hermbstädt. 1803. 1. 29 bis 122.

Oxygen, Lavoisier; im freien Zustande, als Gas: *Lebensluft,* Condorcet, *reine Luft, Feuerluft,* Scheele, *dephlogistisierte Luft,* Priestley.

Geschichte. Die älteren Chemiker hielten die atmosphärische Luft für eine einfache Materie. Scheele und Priestley fanden, daß sie aus zwei verschiedenen Luftarten bestehe, von denen nur die eine imstande sei, die Verbrennung brennbarer Körper zu bewirken und das Leben der Tiere zu unterhalten, und Priestley stellte 1774, Scheele, welchem seine Entdeckung unbekannt geblieben war, 1775 diesen zur Verbrennung und zur Respiration dienenden Teil der Luft, das Sauerstoffgas, für sich dar. Lavoisier zeigte hierauf, daß die Verbrennung der Körper in einer Verbindung mit Sauerstoff bestehe und gründete hierauf die *antiphlogistische Verbrennungstheorie.*

Vorkommen. Der Sauerstoff ist von allen Stoffen der in der größten Menge vorkommende; er macht wenigstens $^1/_3$ der festen Erdrinde aus, welche, soweit wir sie kennen, größtenteils aus Metalloxyden und Sauerstoffsalzen besteht. Das Wasser enthält 88.82 % die Luft 23.20 % von diesem Stoffe; auch findet er sich in den meisten organischen Verbindungen. Beim Assimilationsprozeß scheiden die Pflanzen unter dem Einfluß des Lichtes und der Wärme Sauerstoff aus. PHIPSON (*Chem. N.* **68**, (1893) 135; **69**, (1894) 207; **70**, (1894) 223; *Compt. rend.* **117**, (1893) 309; **121**, (1895) 719) schreibt dieser Tätigkeit der Pflanzen, insbesondere der niederen Arten, den *Ursprung des freien atmosphärischen Sauerstoffs* zu. Er nimmt an, daß die ursprüngliche Atmosphäre der Erde nur Stickstoff, Wasserdampf und Kohlensäure, letztere vulkanischen Ursprungs, enthalten habe. Nach seinen Beobachtungen ist ein Pfund grüner einzelliger Algen in einer solchen Atmosphäre imstande, im Laufe eines Jahrhunderts 42000 Gallonen reinen Sauerstoffs zu entwickeln.

Auf die *Anwesenheit von Sauerstoff in der Sonne* glaubt HENRY DRAPER (*Americ. J. Sc.* (Sill.) [3]. **14**, (1877) 89; *Compt. rend.* **85**, (1877) 613) aus einigen *hellen* Linien des Sonnenspektrums schließen zu dürfen, die er photographisch mit dem Linienspektrum des Sauerstoffs verglich. S. auch DRAPER (*Amer. J. Sc.* (*Sill.*) [3] **16**, (1878) 256) und den Katalog der hellen Linien im Spektrum der Chromosphäre mit den dem Sauerstoff zugeschriebenen Linien, den YOUNG (*Amer. J. Sc.* (*Sill.*) [3] 4, (1872) 356) gibt, ferner SCHUSTER, (*Nature* 17, (1877) 148; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 90. — HUTCHINS und TROWBRIDGE (*Phil Mag.* [5] **41**, (1896) 450) konnten dagegen die Linien des Sauerstoffs im Sonnenspektrum nicht beobachten; nach TROWBRIDGE ist es auch nicht möglich, daß dieselben, etwa durch Linien des Eisens verdeckt würden. Neuerdings (*Phil. Mag.* [6] 4, (1902) 156) schließt TROWBRIDGE auf das Vorhandensein dissoziierten Wasserdampfes und somit von Sauerstoff in der Sonne aus der Aehnlichkeit, die das Spektrum des elektrischen Funkens unter Wasser mit dem Sonnenspektrum zeigt. S. auch die Literaturangaben unter „Spektrum des Sauerstoffs" S. 11.

Darstellung und Bildung. Sauerstoff bildet sich bei der Zersetzung der Salze vieler Sauerstoffsäuren (Perchlorate, Chlorate, Hypochlorite, Sulfate, Chromate, Manganate usw.) und von Metalloxyden (Oxyden des Silbers. Quecksilbers, Mangans, Bleies usw.) beim Erhitzen bzw. Glühen, ferner bei der katalytischen Zersetzung von Peroxyden (Wasserstoffsuperoxyd, Alkalisuperoxyden, Baryumsuperoxyd) und bei der elektrolytischen Zerlegung des Wassers. Die meisten dieser Bildungsweisen lassen sich verwenden zur

A. Darstellung von Sauerstoff im Laboratorium. 1. *Durch Erhitzen von Kaliumchlorat bis zum schwachen Glühen.* — I. $4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$; II. $KClO_4 = KCl + 2O_2$. Man erhitzt das Salz in einer Glasretorte, welche nach BUCHHOLZ (*Schw.* 6, 219) nur zu $^1/_{16}$ mit dem Salz gefüllt wird, weil es sich nach dem Schmelzen stark aufbläht, daher auch die Erhitzung nicht zu rasch ge- steigert werden darf; GAY-LUSSAC u. v. HUMBOLDT befeuchten das Salz schwach mit Wasser, damit die sich zuerst entwickelnden Wasserdämpfe die Luft des Gefäßes austreiben. Zusatz von Manganhyperoxyd befördert die Zersetzung des chlorsauren Kalis. DÖBEREINER. — Auch Kupferoxyd und verschiedene andere Oxyde wirken ähnlich. MITSCHERLICH. — Diese Wirkung kommt namentlich allen den Oxyden und Hyperoxyden zu, welche die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds befördern; sehr wirksam ist auch Eisenoxyd. Auch Graphit befördert die Sauerstoffentwicklung, dabei etwas Kohlensäure bildend, jedoch ohne Explosion zu veranlassen. SCHÖNBEIN. — Während chlors. Kali für sich allein erst bedeutend oberhalb seines Schmelzpunktes (über 350°) Sauerstoff entwickelt, beginnt die Entwicklung, wenn es gemischt ist mit dem gleichen Gewicht von gefälltem Eisenoxyd bei 110° bis 120°, von Manganhyperoxyd bei 200 bis 205°, von Kupferoxyd bei 230 bis 235°, von Platinschwarz bei 260 bis 270°, von Bleihyperoxyd bei 280 bis 285°; mit den drei ersten Substanzen gerät die Masse ins Glühen. WIEDERHOLD (*Pogg.* **116**, 171; *J. B.* **1862**, 76. — *Pogg.* **118**, 186; *J. B.* **1863**, 157). — Um einen möglichst gleichmäßigen, langsamen Gasstrom zu erhalten, ist es zweckmäßig, Kochsalz hinzuzusetzen, z. B. 2 T. chlors. Kali, 2 T. Kochsalz, 3 T. Eisenoxyd, oder 12 T. chlors. Kali, 6 T. Kochsalz, 1 T. Braunstein anzuwenden. v. BABO. — Das aus chlors. Kali bereitete Sauerstoffgas enthält Chlor, MARIGNAC (*Ann. Pharm.* **44**, 13), besonders wenn dem chlors. Kali Braunstein, Bleihyperoxyd oder chroms. Bleioxyd zugesetzt war, ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* **31**, 274), A. VOGEL (*Repert. Pharm.* [3] **3**, 145; *J. B.* **1849**, 221), POGGENDORFF (*Pogg.* **77**, 17; *J. B.* **1849**, 221), CHEVREUL (*Compt. rend.* **29**, 296; *J. B.* **1849**, 221). — Nach F. BELLAMY (*Monit. scient.* [4] **1**, (1887) 1145) bildet sich stets Chlor, wenn dem Kaliumchlorat irgend eine aktiv wirkende Substanz beigemengt wird, da alle gebräuchlichen Zusätze als Säuren wirken (vgl. auch WAGNER, *Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 507), teils weil sie von Natur sauer sind ($Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $K_2Cr_2O_7$ usw.), teils weil sie durch die Einwirkung des Kaliumchlorates zu Säuren oxydiert werden (MnO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3, CoO, NiO usw.). Die Wirkung des Mangansuperoxydes formuliert BELLAMY folgendermaßen; I. $KClO_3 + MnO_2 = MnO_4K + O + Cl$; II. $2KMnO_4 =$

$MnO_4K_2 + MnO_2 + O_2$; III. $MnO_4K_2 + MnO_2 + KClO_3 = 2MnO_4K + KCl + O$. Basische Zusätze, wie Baryum-, Calcium- oder Magnesiumoxyd, verhindern die Entwicklung von Chlor, bewirken aber auch keine Erleichterung der Sauerstoffentbindung. Da Zusatz von SiO_2 (Quarzsand, Glaspulver) die Bildung von Chlor veranlaßt, andererseits reines Kaliumchlorat, in reinen glatten Platingefäßen für sich erhitzt, nach J. S. Stas (*Chem. N.* 73, (1896) 15) reinen chlorfreien Sauerstoff liefert, scheint bei der Entwicklung von Sauerstoff aus reinem Kaliumchlorat in Glasretorten die Kieselsäure des Gefäßes, namentlich beim stärkeren Erhitzen gegen Ende der Operation die Chlorbildung zu veranlassen. Die Glasretorten werden auch korrodiert und können nicht oft benutzt werden. Bellamy. — Sog. indifferente Zusätze (Baryumsulfat usw.) bewirken nach W. H. Sodeau (*Proc. Chem. Soc.* **17**, (1902) 149) keine Erleichterung der Sauerstoffentwicklung; wenn eine solche besteht, ist sie nicht durch eine physikalisch-mechanische, sondern durch eine chemische Ursache bedingt. — Ueber die Ursachen der Wirksamkeit von Braunstein usw. vgl. Schönbein (*J. pr. Chem.* 65, 96; *J. B.* **1855**, 267. — *Pogg.* **100**, 1; *J. B.* **1857**, 62), Wiederhold (*a. a. O.*), Krebs (*Zeitschr. Chem.* **13**, 243). — Ferner Mc Leod (*Monit. scient.* [4] **3**, (1889) 736; *J. Chem. Soc.* 55, (1889) 184); Fowler u. Grant (*Chem. N.* **62**, (1890) 117); Warren (*Chem. N.* 58, (1888) 247); Veley (*Chem. N.* 58, (1888) 260); Hodgkinson u. Lowndes (*Chem. N.* 58, (1888) 309).

Ueber die Bildung von Ozon bei der Sauerstoffentwicklung aus Kaliumchlorat usw. siehe unter Ozon. — Bei einer Darstellung von Sauerstoff aus chlors. Kali und Braunstein in großem Maßstabe entstand eine gefährliche Explosion, welche die starke eiserne Entwicklungsflasche zerschmetterte, ohne daß die Ableitungsröhre sich verstopft hatte, Bourgoin; Debray (*Ber.* **3**, 247). Nach letzterem war wahrscheinlich eine ungenügende Menge Braunstein angewandt worden. Bei Anwendung gleicher Gewichte beider Substanzen und des sicherer rein zu erhaltenden roten Manganoxyduloxyds statt des Hyperoxyds hat sich in Deville's Laboratorium nie ein Unfall ereignet. — Ueber eine Explosion bei Verwendung reinen Kaliumchlorats ohne jeden Zusatz s. S. Limousin (*J. Pharm. Chim.* [5] 2, (1880) 178).

2. *Durch Glühen von Quecksilberoxyd.* — HgO zerfällt in Quecksilberdampf, der sich im kälteren Teil des Apparats verdichtet, und in (7,4 %) Sauerstoffgas. Wegen der hier nötigen höheren Temperatur ist es gut, die Retorte zuvor mit Lehm, der mit Kuhhaaren gemengt ist, zu beschlagen. Dem Sauerstoffgas kann Untersalpetersäuredampf beigemengt sein, wenn das Quecksilberoxyd noch Salpetersäure enthielt.

3. *Durch heftiges Rotglühen von gepulvertem Braunstein.* — Unter Braunstein werden natürlich vorkommende Oxyde des Mangans zusammengefaßt: der Pyrolusit (MnO_2), der Manganit (MnO_2H), der Braunit (Mn_2O_3), der Psilomelan oder das Hartmanganerz (Mn_2O_3 mit wechselndem Gehalt an BaO usw.); sie gehen beim Glühen alle in Mn_3O_4 über. Die Ausbeute an Sauerstoff schwankt deshalb theoretisch zwischen 12.3 und 3 %, je nachdem die Zusammensetzung des Braunsteins sich der Formel MnO_2 oder MnO_2H nähert, ist jedoch praktisch geringer, weil dem Braunstein stets fremdartige Körper beigemengt sind. Durch den häufig beigemengten kohlensauren Kalk wird der Sauerstoff mit Kohlensäure verunreinigt. Auch enthält mancher Braunstein, vorzüglich der Braunit, Kohlenstoff, welcher die Bildung von Kohlensäure veranlaßt; daher ist das aus Braunstein erhaltene Sauerstoffgas durch Schütteln mit Kalkmilch von der Kohlensäure zu befreien. — Carlevaris (*Bull. soc. chim.* [2] 4, 255; *J. B.* **1865**, 117) gibt an, daß ein Gemenge von 1 Braunstein und 4 Sand bei beginnender Rotglut unter Bildung von kieselsaurem Manganoxydul die Hälfte des im Braunstein enthaltenen Sauerstoffs entwickele; nach der Angabe über die Ausbeute (7 Litres aus 100 g 95 %igem Braunstein) wurde indessen nur wenig über ein Viertel erhalten. — Der Braunstein enthält meistens etwas (bis zu 1 %) salpeters. Kali und Natron, die eine Verunreinigung des daraus entwickelten Sauerstoffs durch Stickstoff bewirken, Deville und Debray (*Compt. rend.* **50**, 868; *J. B.* **1860**, 100). Boussingault (*Compt. rend.* 50, 890; *J. B.* **1860**, 100) fand nie mehr Salpetersäure als 0,1 % Salpeter entsprechen würde.

4. *Durch Erhitzen von Braunstein mit konz. Schwefelsäure.* — Während beim Glühen von Braunstein für sich Mn_3O_4 zurückbleibt, verwandelt sich der mit der gleichen Menge Schwefelsäure erhitzte Braunstein in $MnSO_4$ und entwickelt daher mehr Sauerstoff. Der Pyrolusit gibt hierbei 18.3, der Manganit 9, der Braunit 10 % Sauerstoffgas. Das zuerst auftretende Sauerstoffgas hält Chlor beigemengt, wenn der Braunstein Chlorcalcium, oder auch wenn die Schwefelsäure Salzsäure enthält, A. Vogel (*J. pr. Chem.* 1, 446); dieses Chlor wird jedoch vom Sperrwasser, und noch schneller von Kalkmilch absorbiert. — Am besten dient eine unbeschlagene Glasretorte, in welche man das Braunsteinpulver, dann die Schwefelsäure bringt, so daß diese höchstens die Hälfte der Retorte einnehmen. Erst wenn durch anhaltendes Schütteln das Pulver völlig mit der Schwefelsäure gemengt ist, wird die Erhitzung vorgenommen. Die Retorte wird fast immer, ehe noch die Zersetzung vollständig ist, durch das sich fest ansetzende und wahrscheinlich in

der Hitze stärker ausdehnende schwefelsaure Manganoxydul zersprengt, daher diese Methode nicht ganz so vorteilhaft ist, wie sie nach der Berechnung erscheint. Eisengefäße sind hier nicht anwendbar. — Winkler (*J. pr. Chem.* **98**, 340; *J. B.* **1866**, 97) erhitzt 1 T. Braunstein mit 3 T. geschmolzenem saurem schwefels. Natron in einer Glasretorte über der Lampe, wobei das Zerspringen der Gefäße vermieden wird.

5. *Durch Glühen des Salpeters.* — Der Salpeter, KNO_3, verwandelt sich, über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zuerst unter Verlust von 1 O (= 15 %) in Kaliumnitrit, KNO_2; bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich auch dieses und entwickelt ein Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas. Da die den Wandungen des Gefäßes zunächst liegenden Teile am meisten erhitzt werden, so schreitet in ihnen die Zersetzung rascher fort, besonders weil sich die Kieselsäure des Gefäßes das Kali des Salpeters aneignet, und sämtliche Salpetersäure in Gestalt von Stickgas und Sauerstoffgas austreibt. Daher ist das Sauerstoffgas des Salpeters gleich vom Anfange an mit Stickgas verunreinigt, dessen Menge jedoch mit der fortschreitenden Erhitzung immer mehr zunimmt.

6. *Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Kaliumbichromat.* — $K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O + 3O$. — 3 Teile Kaliumbichromat werden mit 4 Teilen konz. Schwefelsäure in einer geräumigen Retorte erhitzt. Die Sauerstoffentwicklung ist leicht zu regulieren. Balmain (*Pharmaceut. Journ.* 2, 92).

7. *Aus Baryumsuperoxyd.* — a) *Durch heftiges Glühen.* Man leitet über Aetzbaryt, der, zur Vermeidung des Schmelzens oder Zusammensinterns mit Kalkhydrat oder Magnesia vermischt, in einem Porzellanrohr enthalten ist, bei dunkler Rotglut einen Strom kohlensäurefreier Luft, wodurch er sich in Baryumsuperoxyd verwandelt. Wenn die Sauerstoffabsorption beendet ist, setzt man die Röhre mit dem Gasbehälter in Verbindung und erhitzt zum hellen Rotglühen, wobei der aufgenommene Sauerstoff wieder entwickelt wird. Wenn man dann die Hitze sinken läßt, so kann man durch Ueberleiten von Luft wieder Hyperoxyd darstellen und so die Operation beliebig oft wiederholen. Da aber der Baryt bei völliger Abwesenheit von Wasser nur sehr langsam Sauerstoff aufnimmt, so muß die übergeleitete Luft feucht sein. Statt des Baryts kann man auch Barythydrat anwenden, welches bei Rotglut in einem Luftstrome leicht sein Wasser verliert. 75 g Baryt geben jedesmal 4—5 l Sauerstoff. — b) *Durch bei Rotglut übergeleiteten Wasserdampf.* Das Bariumhyperoxyd gibt beim Rotglühen im Wasserdampfstrom Sauerstoff ab und wird zu Barythydrat, welches dann wieder in angegebener Weise behandelt werden kann. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* [3] 35, 5; *J. B.* **1851**, 295). — S. auch Gondolo (*Compt. Rend.* **66**, 488; *J. B.* **1867**, 125) und unter „Technische Darstellung".

8. *Aus einer Mischung von 3 Mol. Baryumsuperoxyd und 1 Mol. Kaliumbichromat mit verdünnter Schwefelsäure* erhält man bei gewöhnlicher Temperatur eine regelmäßige Sauerstoffentwicklung. Robbins (*Pogg.* **122**, 256; *J. B.* **1864**, 118). S. auch Voracek (*Arch. Pharm.* [3] **20**, (1882) 369).

9. *Gleiche Gewichte Baryumsuperoxyd und Bleisuperoxyd, mit verdünnter Salpetersäure übergossen,* geben bei gewöhnlicher Temperatur einen ruhigen Strom reinen Sauerstoffs. Hier bildet sich zunächst Wasserstoffsuperoxyd, welches sich mit dem Bleisuperoxyd zu Wasser, Bleioxyd und Sauerstoff umsetzt. Böttger (*J. pr. Chem.* **107**, 48). — Tonneau (*Chem.-Ztg.* **17** (1893) *Rep.* 222) verwendet gleiche Teile Baryumsuperoxyd und Braunstein mit konz. Essigsäure.

10. *Aus Ferricyankalium und Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung oder besser aus Ferricyankalium und Baryumsuperoxyd.* — Man übergießt BaO_2 mit soviel Wasser, daß ein dünner Brei entsteht, läßt einige Stunden stehen und fügt dann die berechnete Menge Ferricyankalium in Form einer konz. Lösung oder als grobes Pulver hinzu; in ersterem Falle stürmische, in letzterem langsame Entwicklung reinen, chlor- und kohlensäurefreien Sauerstoffs: $2Fe(CN_6)K_4 + BaO_2 = (Fe(CN)_6K_3)_2Ba + O_2$. G. Kassner (*Chem.-Ztg.* **13** (1889), 1302, 1338; *Z. f. angew. Chem.* **1890**, 448; **1891**, 170; *Pat.-Bl.* 12, (1891) 486).

11. *Aus Natrium-, Natriumkalium- oder Kaliumsuperoxyd.* — Diese Peroxyde entwickeln unter der Einwirkung von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ganz reinen Sauerstoff. Das Natriumsuperoxyd wird zuvor mit der theoretischen Menge eines löslichen Permanganates oder Hypochlorites oder mit einer Spur eines Nickel- oder Kobaltsatzes gemischt. Diese Zusätze sollen das sich bei der Einwirkung von Wasser bildende, in der Kälte beständige Peroxydhydrat zersetzen. Das aus Natriumkaliumlegierung dargestellte Peroxyd ist äußerst hygroskopisch. In Würfel gepreßt, können die genannten Superoxyde auch im Kipp'schen Apparate Verwendung finden. Jaubert (*Compt rend.* **134**, (1902) 778 und *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 27, (1902) 566).

12. *Zur Entwicklung von Sauerstoff im Kipp'schen Apparat eignen sich folgende Methoden:* a) Nach Neumann (*Ber.* **20**, (1887) 1584) beschickt man den Apparat

mit einem zu Würfeln geformten Gemisch von 2 T. Baryumsuperoxyd, 1 T. Braunstein und 1 T. Gips. Als Entwicklungsflüssigkeit dient Salzsäure (spez. Gew. 1.12), welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Der entwickelte Sauerstoff ist chlorhaltig, ferner sollen nach BAUMANN (*Z. angew. Chem.* **1890**, 79) die Würfel leicht ein explosibles Gasgemenge entwickeln. — b) Nach VOLHARD (*Ann.* 253, (1889) 246) preßt man Chlorkalk ohne Zusatz von Gips in Würfel und läßt darauf käufliche Wasserstoffsuperoxydlösung einwirken, der man so viel Salzsäure oder Salpetersäure zusetzt, daß die gesamten freien Basen des Chlorkalks gebunden werden können. Es scheidet sich sonst ein Schlamm von Eisen- und Manganoxyden ab, der die Wasserstoffsuperoxydlösung katalytisch zersetzt. $CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$. — Es ist nicht zweckmäßig, anstatt Chlorkalk und Wasserstoffsuperoxydlösung ein Gemisch von Baryumsuperoxyd mit Chlorkalk und Salzsäure zu verwenden, da sich die Sauerstoffentwicklung in diesem Falle nicht unterbrechen läßt. Der nach VOLHARD dargestellte Sauerstoff ist chlor- und kohlensäurehaltig. — c) BAUMANN (*Z. angew. Chem.* **1890**, 79) empfiehlt, den KIPP'schen Apparat mit Braunstein in Stücken von 2—4 mm Korngröße zu füllen und als Flüssigkeit die im Handel vorkommende Wasserstoffsuperoxydlösung zu verwenden, nachdem man ihr unter Abkühlung 150 ccm konz. Schwefelsäure pro 1 l zugesetzt. Die Gasentwicklung soll ebenso regelmäßig sein wie die von Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure.

13. *Aus Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxydlösung.* — VORACEK (*Arch. Pharm.* [3] **20**, (1882) 369). — Nach LINDNER (*Chem.-Ztg.* 9, (1885) 976) füllt man eine zweihalsige WOULFF'sche Flasche zur Hälfte mit käuflicher 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung, die stark mit Schwefelsäure angesäuert ist, und läßt durch einen Tropftrichter konz. Permanganatlösung zufließen. (Das ausgezogene Ende der Trichterröhre ist zweckmäßig nach oben umgebogen.) Durch die zweite Oeffnung der Flasche entweicht ein gleichmäßiger Strom von Sauerstoff. der sich leicht regulieren läßt. — GÖHRING (*Chem.-Ztg.* **12**, (1888) 1659) empfiehlt, mit einer schwach ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxydlösung zu arbeiten.

14. *Aus Mangan- oder Uebermangansäure.* — a) Man erhitzt Kaliumpermanganat mäßig stark: $2\,KMnO_4 = MnO_4K_2 + MnO_2 + O_2$. Das zurückbleibende Gemisch von mangansaurem Kali und Mangandioxyd läßt sich leicht wieder in Permanganat überführen. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* **104**, 316; *J. B.* **1867**, 124). — b) Nach THESSIÉ DU MOTAY aus Alkalimanganaten; s. unter technischer Darstellung.

15. *Aus Chlorkalk*, bzw. *Hypochloriten* oder *-bromiten.* — Man erhitzt klare konz. Chlorkalklösung mit 0.1 bis 0.5% des Chlorkalks an feuchtem Kobalti- oder Nickelihydroxyd, oder mit etwas Kobaltoxydullösung, aus der sich sogleich das Oxyd bildet, auf 70 bis 80°; ohne weiteres Erwärmen findet regelmäßige Sauerstoffentwicklung bis zu völliger Zersetzung des Chlorkalks statt. Das Kobalthyperoxyd bewirkt wahrscheinlich durch abwechselnde höhere Oxydation (zu Kobaltsäure, WINKLER) und Reduktion die Zersetzung; es kann immer wieder benutzt werden. FLEITMANN (*Ann. Pharm.* **134**, 64; *J. B.* **1865**, 118). BÖTTGER (*J. pr. Chem.* **95**, 309 u. 375; *J. B.* **1865**, 119). — Die Zersetzung der Chlorkalklösung durch verschiedene Oxyde, Manganhyperoxyd, Kupferoxyd usw. bei verhältnismäßig niederer Temperatur hatte schon MITSCHERLICH (*Lehrb.* 2, 143) angegeben. — Um das Filtrieren oder Dekantieren der Chlorkalklösung zu umgehen, welches des Schäumens wegen notwendig ist, kann man Chlorkalk mit Wasser zum dickflüssigen Brei anrühren und unter Zusatz von etwas salpetersaurem Kupfer oder Chlorkupfer und einigen Stückchen Paraffin erhitzen. STOLBA (*J. pr. Chem.* **97**, 309; *J. B.* **1866**, 96). Man kann auch in mit etwas Kobaltlösung versetzte und erhitzte Natronlauge, FLEITMANN, oder Kalkmilch Chlor einleiten und das entwickelte Sauerstoffgas mit Kalkmilch waschen. WINKLER (*J. pr. Chem.* **98**, 340; *J. B.* **1866**, 97). DENIGÈS (*Journ. Pharm. Chim.* [5] **19**, (1889) 303) versetzt Natronlauge mit etwas Kupfersulfatlösung, erhitzt zum Sieden und läßt Brom zutropfen:

I. $2NaOH + Br_2 = BrONa + BrNa + H_2O$;

II. $2BrONa = 2\,NaBr + O_2$. Die Sauerstoffentwicklung ist leicht regulierbar; Ausbeute 90% der Theorie.

16. *Durch elektrolytische Zersetzung des Wassers.* — HABERMANN (*Z. angew. Chem.* **1892**, 323) empfiehlt die Anwendung einer 20%igen Lösung von Chromsäure in 10%iger Schwefelsäure. S. auch unter „technische Darstellung“ und unter „Ozon“.

B. Technische Darstellung. Von einigen älteren Verfahren abgesehen, suchen die meisten technischen Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff, ihn der Luft, dem billigsten Rohmateriale, teils durch chemische, teils durch physikalisch-mechanische Prozesse zu entziehen.

1. Nach WEBSTER glühte man 1 T. Natronsalpeter mit 2 T. rohem Zinkoxyd in eisernen, mit feuerfesten Steinen ausgesetzten Retorten und erhielt ein für technische Zwecke brauchbares Gas mit etwa 58% Sauerstoff. PEPPER (*Dingl. pol. J.* **167**, 39).

2. *Aus Schwefelsäure.* — Man glühte Zinksulfat oder ließ Schwefelsäure durch ein ∞förmiges Rohr in eine mit Platinblättchen oder mit Ziegelstücken gefüllte Retorte oder durch ein mit Platinschwamm gefülltes Platinrohr fließen, welche glühend erhalten wurden, und leitete das Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff zunächst zur Verdichtung der unzersetzt gebliebenen Schwefelsäure durch ein Kühlrohr, dann, zur Absorption der schwefligen Säure, durch einen Waschapparat mit Wasser oder Alkali in einen Gasbehälter. Deville u. Debray (*Compt. rend.* **51**, 822; *J. B.* **1860**, 53). Winkler (*Dingl. pol. J.* **223**, (1877) 409.

Auf demselben Prinzip beruhte das Verfahren von Hélouis (*Ber.* **15**, (1882) 1221), der Sauerstoff durch Zersetzung von Gips (600 T.) mit Kieselsäure (Flußsand, 340 T.) gewann.

3. *Aus Kupferoxychlorid.* — Man verwandelt mit Sand oder Kaolin gemengtes und mit 20 % Wasser befeuchtetes Kupferchlorür durch Erhitzen im Luftstrome auf 100 bis 200° in drehbaren gußeisernen, innen mit Tonmasse ausgekleideten Retorten in Kupferoxychlorid und entwickelt daraus durch Erhitzen auf etwa 400° Sauerstoff, wobei Kupferchlorür zurückbleibt, welches wieder zu einer neuen Operation dient. In hinlänglich feuchter Luft oxydiert dasselbe sich schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in einigen Stunden, in der Hitze bei Gegenwart von Wasserdampf, selbst wenig unter seiner Zersetzungstemperatur, sehr rasch. 100 kg geben 3 bis 3 ½ cbm Sauerstoff. Mallet (*Compt. rend.* **64**, 226. — **66**, 349; *J. B.* **1867**, 125). — *Deutsche Ind.-Ztg.* **1871**, 155.

4. *Aus Natriummanganat.* — Man leitet Wasserdampf über auf 450° erhitztes mangansaures Alkali: $MnO_4Na_2 + H_2O = MnO_2 + 2NaOH + O$; das zurückbleibende Gemenge von Manganoxyd und Alkalihydrat wird durch Ueberleiten von Luft in die Glühhitze wieder oxydiert und kann dann immer wieder zu demselben Zwecke benutzt werden. Thessié du Mothay (*Instit.* **1868**, 48; *Dingl. pol. J.* **196**, 230). Ueber die Schwierigkeiten dieses Verfahrens und die Versuche zur Behebung derselben siehe Dutremblay u. Lugan (*J. Pharm. Chim.* [6] **6**, (1897) 392); Bowman (*Patentbl.* **12**, (1891) 1035); Parkinson (*Patentbl.* **13**, 1892) 597); Webb und Rayner (*Patentbl.* **14**, (1893) 720); Fanta (*Patentbl.* **15**, (1894) 318).

5. *Aus Calciumplumbat.* — Nach dem von Kassner angegebenen, von Peitz modifizierten Verfahren wird Calciumplumbat PbO_4Ca_2 der Einwirkung feuchter Kohlensäure bei ca. 700° ausgesetzt: $Ca_2PbO_4 + 2CO_2 = 2CaCO_3 + PbO + O$. Über das Gemisch von Calciumkarbonat und Bleioxyd wird zur Regeneration der Kohlensäure zuerst Wasserdampf geleitet und hierauf zur Regeneration des Plumbates Luft und Wasserdampf: $2CaO + PbO + O = Ca_2PbO_4$; der Prozeß beginnt hierauf von neuem. Das Verfahren soll reinen, mehr als 99 %igen Sauerstoff liefern. Kassner (*Dingl. pol. J.* **274**, (1889) 136, 183, 226, 270; 278, (1890) 468. — *Patentbl.* **11**, (1890) 564; **17**, (1896) 138. — *Chem.-Ztg.* 22, (1898) 225; **17**, (1893) 1242. — *Zeitschr. compr. fl. Gase* **2**, (1898) 54. — Peitz (*Patentbl.* **12**, (1891) 204). — Schaefer (*Chem.-Ztg.* **24**, (1900) 564).

6. *Aus Baryumsuperoxyd.* — Das durch lange Jahre brauchbarste Verfahren der Gebrüder Brin beruht auf der von Bouissingault (s. oben) gefundenen Tatsache, daß Baryumoxyd beim Glühen an der Luft (bei ca. 500–600° C) Sauerstoff aufnimmt und sich in Baryumsuperoxyd verwandelt, das bei höherer Temperatur (ca. 800° C) oder unter vermindertem Druck wieder in Baryumoxyd und Sauerstoff zerfällt. Genauere Angaben über die praktische Ausführung des Verfahrens in der Elkan'schen Sauerstoffabrik s. B. Gerdes, *Ztschr. compr. fl. Gase* 2, (1898) 5. Das Verfahren liefert 95—98 %igen Sauerstoff. Siehe auch *Dingl. pol. J.* **260**, (1886) 35.

7. *Die technische Darstellung von Sauerstoff auf elektrolytischem Wege* scheint noch nicht in größerem Maßstabe zur Ausführung gelangt zu sein, obwohl dieses Verfahren im Gegensatz zu den meisten anderen reines stickstoffreies Gas liefert. Hammerschmidt und Hess (*Chem.-Ztg.* 22, (1898) 123). Elektrolytisch dargestellter Sauerstoff enthält jedoch öfters Wasserstoff, nach Thomas u. van Leent (*Z. angew. Chem.* 15, (1902) 1236) sogar bis zu 9 Vol. Proz. Seine Anwendung kann deshalb unter Umständen Explosionen veranlassen.

8. *Auf mechanischem Wege wird (oder wurde) der Luftsauerstoff isoliert:*

a) *Durch Absorption aus der Luft mittels Holzkohle usw.* 100 Liter frisch geglühte Holzkohle absorbieren aus der Luft 925 l Sauerstoff und 705 l Stickstoff und geben beim Befeuchten mit Wasser davon 650 l Stickstoff und 350 l Sauerstoff ab, so daß 575 l Sauerstoff und 45 l Stickstoff zurückbleiben, die man durch eine Luftpumpe ihnen entziehen und durch wiederholte Behandlung fast vollständig von Stickstoff befreien kann. Montmagnon u. de Laire (*Bull. soc. chim.* [2] **11**, 261).

b) *Das verschiedene Absorptionsvermögen von Wasser für Stickstoff und Sauerstoff* verwertete Mallet zur Abscheidung des Sauerstoffs aus der Luft (*Journ. f. Gasbel.* **13**, (1870) 538; *Dingl. pol. J.* **199**, (1871) 112). — Hélouis (*Ber.* **15**, (1882) 1221)

gewinnt 75%igen Sauerstoff durch dreimalige Absorption atmosphärischer Luft in 20%iger Glycerinlösung; auch Alkohol, Terpentin und die Lösungen von Natriumphosphat oder -karbonat lassen sich als Absorptionsflüssigkeiten benützen.

c) *Durch wiederholte Diffusion von Luft durch Kautschukmembrane* erhielt MARGIS (*Dtsche. Ind.-Ztg.* **23**, (1882) 314) ein Gas von 95% Sauerstoffgehalt.

d) *Die mittels des Linde'schen Apparates zur Verflüssigung der Luft erhaltene Flüssigkeit* zeigt nicht die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, ist vielmehr ein sehr sauerstoffreiches (ca. 60—70%) Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, da bei der Reduktion des Druckes im Apparate der Stickstoff großenteils früher verdampft als der Sauerstoff. Durch weitere fraktionierte Verdampfung läßt sich der Sauerstoff noch mehr anreichern (bis gegen 94%). Eine Beschreibung des LINDE'schen Apparates und die Theorie der Verflüssigung und Fraktionierung der Luft s. SCHRÖTER, *Ztschr. d. Vereins deutscher Ingenieure* **39**, (1895) 1157 und *C.-B.* **1896**, I 397, ferner LINDE, *Ztschr. compr. fl. Gase* **1**, (1897) 117.

C. Sonstige Bildungsweisen. In lufthaltigem Wasser untergetauchte frische Pflanzenblätter entwickeln im Sonnenlichte Sauerstoffgas, PRIESTLEY, und daneben etwas Kohlenoxyd und Sumpfgas, BOUISSINGAULT (*Compt. rend.* **53**, 862; *J. B.* **1862**, 504). — Platinmohr zersetzt wäßrige Jodsäure, selbst wenn sie so verdünnt ist, daß sie ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden kann, in Jod und Sauerstoff. SCHÖNBEIN. — Platinmohr, frisch bereiteter Platinschwamm, pulverförmiges Iridium, Rhodium und besonders Rutheniumschwamm veranlassen in Chlorwasser oder den Lösungen unterchlorigsaurer Salze im Dunkeln sowohl wie im Licht Sauerstoffentwicklung unter Bildung von Salzsäure oder Chlormetall, ohne daß sie selbst dabei angegriffen werden. Auf Brom- und Jodwasser wirken sie nicht merklich ein. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* **98**, 76; *J. B.* **1866**, 104). — Bringt man in ein mit trockenem Chlorgase gefülltes, geschlossenes Gefäß eine hinreichende Menge Silberhyperoxyd, so wird das gelbe Chlorgas durch ein gleiches Maß farblosen Sauerstoffgases ersetzt. SCHIEL (*Ann. Pharm.* **132**, 322; *J. B.* **1864**, 118). — Nach D. MÜLLER (*Compt. rend.* **40**, 906) bildet Chlor bei 120° mit Wasserdampf Sauerstoff und Salzsäure; er hat vorgeschlagen, dieses Verhalten zur Darstellung von Sauerstoff im großen zu benutzen. — Ueber die Bildung von Sauerstoff bei der Reduktion von Rubidiumsuperoxyd im Wasserstoffstrome s. ERDMANN u. KÖTHNER (*Ann.* **294**, (1897) 68), über das Auftreten von Sauerstoff bei der Reduktion von Kaliumsuperoxyd, Silberoxyd und Kaliumpermanganat im Wasserstoff- und Kohlenoxydstrome s. FRENZEL, FRITZ u. V. MEYER (*Ber.* **30**, (1897) 2515). — Cuprimetaborat CuB_2O_4 entwickelt bei Temperaturen über 1000° stürmisch Sauerstoff unter Bildung von Cuprosesquiborat. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 456).

Physikalische Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farbloses, geschmack- und geruchloses Gas. 1 Liter Sauerstoff wiegt bei 0° und 760 mm nach:

REGNAULT 1847	1.42980[1]) g	in Paris.
— korrig. von CRAFTS, *Compt. rend.* **106**, (1888) 1662	1.43011	
— korrig. von THOMSEN	1.42929[2])	45° Br. Meeresniveau.
v. JOLLY, *Wied. Ann.* [2] **6**, (1879) 520	1.42892	45° Br. Meeresniveau.
	1.42939	Paris.
— korrig. nach RAYLEIGH	1.42971[1])	"
LEDUC 1891	1.42910[1])	
RAYLEIGH 1893	1.42952[1])	„under standard conditions".
— nach THOMSEN	1.42904[2])	45° Br. Meeresniveau.
MORLEY, *Z. phys. Chem.* **20**, (1896) 130	1.42900	45° Br. Meeresniveau.
THOMSEN, *Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 1	1.42906	45° Br. Meeresniveau.
	1.42954	Paris.
LEDUC, *Compt. rend.* **123**, (1896) 805	1.4293	"
JACQUEROD und PINTZA, *Compt. rend.* **139**, (1904) 129	1.4292	

[1]) Zitiert nach RAYLEIGH, *Proc. R. S. London* **53**, (1893) 134.
[2]) Zitiert nach THOMSEN l. c.

Bei 90.5° absol. Temperatur und 760 mm Druck wiegt 1 l Sauerstoff 4.428 g, während sein spez. Volumen 225.82 ccm beträgt. DEWAR (*Chem. N.* **85**, (1902) 73).

Dichte.	Luft = 1	H = 1
Regnault, korrigiert	1.10562	15.96
v. Jolly, korrigiert	1.10502	—
Cooke, *Am. Chem. J.* **11**, (1889) 509	—	15.891
Leduc, *Compt. rend.* **113**, (1891) 186	1.10506	15.905
Rayleigh 1888	—	15.884
— 1893	1.10535	15.882
Morley 1895 (*Am. Chem. J.* **17**, 267)	—	15.900
Thomsen 1896	—	15.8878
Leduc 1896	1.10523	--

Der Ausdehnungskoeffiizent des Sauerstoffs ist nach Ph. Jolly (*Pogg. Ann.* **1874**, Jubelbd., 82): 0,00367430 ± 0,0000004671. Ueber die Zusammendrückbarkeit des Sauerstoffs s. Amagat, *Compt. rend.* **91**, (1880) 812; **107**, (1888) 522. — Das Brechungsvermögen des Sauerstoffs ist 0,9243, wenn das der Luft = 1 gesetzt wird. Ramsay u. Travers (*Proc. R. S. London* **62**, (1898) 225).

Ueber die angebliche Abweichung des Sauerstoffs von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz (Bohr, *Ann. Phys. (Wied.) N. F.* **27**, (1886) 459) s. unter Ozon S. 86.

Flüssiger Sauerstoff. Literatur.

L. Cailletet, *Compt. rend.* **85**, (1877) 1213, 1217; **94**, (1882) 1224; **100**, (1885) 1033.

R. Pictet, *Compt. rend.* **85**, (1877) 1214, 1220, 1276; **86**, (1878) 37. — *Ann. Chim. Phys.* [5] **13**, (1878) 145—228.

S. v. Wroblewski, *Compt. rend.* **97**, (1883) 166, 309, 1553; **98**, (1884) 982; **100**, (1885) 979; **102**, (1886) 1010. — *Sitz.-Ber. Wien. Akad.* **91**, (1885) II, 705 und *Monatsh. Chem.* **6**, (1885) 243. — *Wied. Ann.* [2] **20**, (1883) 860.

S. v. Wroblewski und K. Olszewski, *Anz. Wien. Akad.* **20**, (1883) 74; *Compt. rend.* **96**, (1883) 1140; *Wied. Ann.* [2] **20**, (1883) 243; *Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1883) 112; *J. prakt. Chem.* [2] **28**, (1883) 57; *Monatsh. Chem.* **4**, (1883) 337.

K. Olszewski, *Anz. Wien. Akad.* **21**, (1884) 72; *Monatsh. Chem.* **5**, (1884) 124. — *Compt. rend.* **100**, (1885) 350; *Monatsh. Chem.* **6**, (1885) 493. — *Anz. Krakauer Akad.* **14**, (1886) 198 und *Wied. Ann.* [2] **31**, (1887) 58; *Beibl.* **10**, (1886) 686; *Sitz.-Ber. Wien. Akad.* **95**, II, (1887) 257; *Wied. Ann.* [2] **33**, (1887) 570 und *Monatsh. Chem.* **8**, (1887) 73.

J. Dewar, *Phil. Mag.* [5] **18**, (1884) 210. — *Chem. N.* **51**, (1885) 27; **67**, (1893) 210; **69**, (1894) 29; **73**, (1896) 40.

Der Sauerstoff widerstand lange Zeit allen Versuchen, ihn durch Kompression und Abkühlung zu verflüssigen. Faraday (*Phil. Trans.* **1823**, 1; *J. B.* **1825**, 58); Andrews (*Ann.* **123**, 1862) 270; **124**, (1862) 360). Natterer (*Wien. Akad. Ber.* **12**, 199; *J. B.* **1854**, 87) konnte selbst bei einem Drucke von 1354 Atm. noch keine Verflüssigung beobachten. Der Sauerstoff galt infolgedessen als sog. permanentes oder inkoërzibles Gas. Am 16. Dez. 1877 gelang es jedoch Cailletet und wenige Tage später Pictet, ihn zu verflüssigen. Ersterer (*Compt. rend.* **85**, (1877) 1213) kühlte Sauerstoff unter einem Druck von 300 Atm. mittels schwefeliger Säure auf —29°, ohne ein Flüssigwerden zu beobachten. Beim raschen Entspannen des Druckes sah er aber einen dicken weißen Nebel auftreten, der die Verflüssigung des Sauerstoffs anzeigte. Pictet (*Compt. rend.* **85**, (1877) 1214) kühlte Sauerstoff in einer Glasröhre mittels im Vakuum siedender Kohlensäure auf —140° unter einem Druck von 320 Atmosphären. Beim Oeffnen des Behälters verflüssigte sich ein Teil des Sauerstoffs und sprühte beim Neigen der Röhre in flüssigem Strahle heraus. Diesen ersten Versuchen folgten zahlreiche Arbeiten, welche die Verflüssigung und die Untersuchung der Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs zum Ziele hatten, und von denen besonders die von Wroblewski und Olszewski hervorzuheben sind. Im

folgenden sind die Resultate dieser Untersuchungen tabellarisch zusammengestellt; bezüglich der Apparatur usw. bei den einzelnen Versuchen muß auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

Kritische Temperatur und kritischer Druck.

Beobachter	Krit. Temp.	Krit. Druck	Bemerkungen
Wroblewski, *Compt. rend.* **97**, (1883) 309	— 113°	50 Atm.	als erste Annäherung: Wasserstoffthermometer.
Olszewski, *Compt. rend.* **100**, (1885) 351	— 118.8°	50.8 Atm.	die Temperatur wurde mit dem Wasserstoffthermometer bestimmt.
Dewar, *Chem. News* **51**, (1885) 27	— 113.0°	50.0 Atm.	

Sarrau (*Compt. rend.* **94**, (1882) 642; **97**, (1883) 489) hatte den krit. Druck vorausberechnet zu 48.7 Atm., die krit. Temperatur zu — 105.4°.

Beziehungen zwischen Dampfdruck und Temperatur.

Beobachter	Temperatur	Druck	Bemerkungen
Wroblewski u. Olszewski, *Compt. rend.* **96**, (1883) 1140	— 131.6°	26.5 Atm.	der Sauerstoff wurde durch im Vakuum siedendes Aethylen (—136°) gekühlt. Wasserstoffthermometer.
	— 133.4°	24.8 „	
	— 135.8°	22.5 „	
Wroblewski, *Compt. rend.* **97**, (1883) 1553	— 186°	1 Atm.	als erste Annäherung für den Siedep. des Sauerstoffs bei gewöhnlichem Druck.
Wroblewski, *Compt. rend.* **98**, (1884) 984	— 113°	50 Atm.	kritischer Punkt.
	— 129.6°	27.02 „	Temperaturen auf thermoelektrischem Wege bestimmt.
	— 131.6°	25.85 „	
	— 133.6°	24.40 „	
	— 134.8°	23.18 „	
	— 135.8°	22.2 „	
	— 184°	1 „	Siedepunkt bei Atmosphärendruck.
Wroblewski, *Compt. rend.* **100**, (1885) 979	— 181.5°	740 mm	Temp. thermoelektr. best.
	— 190° bis — 200.4°	160 „ bis 20 mm	35 Punkte der Kurve bestimmt.
Olszewski, *Compt. rend.* **100**, (1885) 351	— 118.8°	50.8 Atm.	
	— 119.5° bis — 175.4°	49.7 „ bis 2.16 Atm.	17 Punkte bestimmt.
	— 181.4°	1.0 „	Temperaturen mit dem Wasserstoffthermometer bestimmt.
	— 211.5°	9 mm Hg	
	noch flüssig	4 „ „	
Estreicher, *Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 458	— 182.56°	743.8 mm	Wasserstoffthermometer.
	— 182.7°	735.9 „	
	— 182.2°	731.1 „	
	von — 183.3° bis — 211.2°	629.1 „ 7.5 „	41 Punkte bestimmt.
Ladenburg und Krügel, *Ber.* **32**, (1899) 1818	— 181.4°	745 mm	Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck; mittels Thermoelementes bestimmt.
Travers, Senter und Jaquerod, *Chem. News* **86**, (1902) 61	von I II 90.60°; 90.70° bis 79.07°; 79.17° (Absol. Temp.)	800 mm bis 200 mm	8 Punkte bestimmt; I. Wasserstoff-, II. Heliumthermometer. s. hierzu Travers u. Fox, *Proc. R. S.* 72, (1903) 386.

Ueber siedenden Sauerstoff s. A. Bestelmeyer, *Ann. Phys.* (Drude) [4] **14**, (1904) 87—98.

Dichte des flüssigen Sauerstoffs.

Beobachter	Dichte	Druck	Temp.	Bemerkungen
Cailletet und Hautefeuille, *Compt. rend.* 92, (1881) 1086	0.58	200 Atm.	0°	bestimmt aus der Dichte eines Gemisches von Sauerstoff (1 Vol.) und Kohlensäure (7 Vol.).
	0.65	275 „		
	0.70	300 „		
	0.84	200 „	— 23°	
	0.88	275 „		
	0.89	300 „		
Wroblewski, *Compt. rend.* **102**, (1886) 1010	$d = 1.212 + 0.00428\,T - 0.0000529\,T^2$ gültig von — 118° bis — 200°			d = Dichte bezogen auf Wasser von 4°. T = absol. Temperatur.
Olszewski, *Anz. d. Wien. Akad.* **1884**, 72	0.7555		— 129.57°	der *Ausdehnungskoëffizient* beträgt demnach: $\alpha = 0.01706$.
	0.8788		— 139.29°	
	0.8544		— 137.46°	
	0.8772		— 139.36°	
	0.8063		— 134.43°	
	0.8787		— 139.13°	
Olszewski, *Anz. d. Krakauer Akad.* **14**, (1886) 198	1.110 bis 1.137	736 mm bis 747 mm	— 181.4°	Siedepunkt bei gewöhnl. Druck.
Dewar, *Chem. News* **73**, 40 (1896)	1.1375	766.5 mm		Aenderung der Dichte für 20 mm Hg = ± 0.0012.
	1.1378			
Ladenburg und Krügel, *Ber.* **32**, (1899) 46	1.110 bis 1.113	gew. Druck	— 183° bis — 188°	bestimmt mittels gläsernen Senkkörpers.
dieselben, *Ber.* **32**, (1899) 1415	1.134			gemessen beim Siedepunkt unter gew. Druck mittels eines silbernen Senkkörpers.
Drugman und Ramsay, *J. Chem. Soc. Lond.* **77**, (1900) 1228	1.1321	759 mm	— 183.6°	*spez. Vol.* 0.8838.
	1.1310	762 mm	— 183.3°	*Mol.-Vol.* 28.28.
Dewar, *Proc. R. S. Lond.* **73**, (1904) 251	1.1181		— 182.5°	flüssig.
	1.1700		— 195.5°	
	1.2386		— 210.5°	
	(1.4256		— 252.5°	fest).
	$d = 1.5154 - 0.004420\,T$			d = Dichte; T = abs. Temp.

Ehe noch direkte Bestimmungen vorlagen, wurde die Dichte des flüssigen Sauerstoffs berechnet von Pictet (*Ann. Chim. Phys.* [5] **13**, (1878) 145) und von Wroblewski (*Compt. rend.* **97**, (1883) 166). Beide Berechnungen erwiesen sich als fehlerhaft, Offret (*Ann. Chim. Phys.* [5] **19**, (1880) 27) und Menges (*Compt. rend.* **98**, (1884) 103).

Der *flüssige Sauerstoff* ist eine durchsichtige, farblose — nach Dewar schwach bläulich gefärbte — äußerst leicht bewegliche Flüssigkeit mit einem deutlichen Meniskus. Wroblewski und Olszewski. Seine Verdampfungswärme beträgt 80 Calorien. Dewar. Nach Estreicher (*Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1904**, 183) beträgt sie für 1 g 241,97 J = 58,0 Kal.; die molekulare Verdampfungswärme beträgt 7740 J = 1856 Kal. Nach Alt (*Ann. Phys.* (Drude) **13**, (1904) 1010) ändert sich die Verdampfungswärme stark mit der Temperatur und nicht linear. Sie beträgt bei — 183,0° 52,09, bei — 201,5° 59,10 Kal. (Zwischenpunkte s. im Original). Die spez. Wärme des Sauerstoffs zwischen — 200° und — 183° ist 0,347 ± 0,014. Alt. Siehe auch Estreicher, *Z. phys. Chem.* **49**, (1904) 597. — Die Dampfdichte ist bei — 182° normal. Flüssiger und gasförmiger Sauerstoff ist stark diatherman. — Flüssiger Sauerstoff leitet die Elektrizität nicht, ist aber stark magnetisch; sein magnetisches Moment ist = 1, wenn das des Eisens = 1000 gesetzt wird. Auch flüssige Luft wird vom Magneten angezogen. Dewar. — Ueber das Absorptionsspektrum des flüssigen Sauerstoffs s. S. 11. — Der relative Brechungsexponent (durch Totalreflexion

bestimmt) beträgt nach Olszewski und Witkowski 1,2232, der absolute 1,2235; nach Dewar ist der Brechungsindex für die Linie D = 1,2236 und das Refraktionsäquivalent = 3,182, wenig verschieden von dem Werte 3,0316, der sich aus der Untersuchung des gasförmigen Sauerstoffs bei gewöhnlicher Temperatur ergibt, oder von dem Werte 3,0, den Landolt aus organischen Verbindungen erhalten hatte. Gladstone (*Chem. N.* **67**. (1893) 94). — Nach Erdmann und Bedford (*Ber.* **37**, (1904) 1184 u. 1432) nimmt flüssiger Sauerstoff, der unter seinen Siedepunkt gekühlt ist, beim Stehen an der Luft bedeutende Mengen Stickstoff auf, bei — 190,5° 42 %, bei — 191,5° 50,7 % seines Gewichtes an Stickstoff (s. hierzu Stock, *Ber.* **37**, (1904) 1432).

Fester Sauerstoff. Als Dewar (*Chem. N.* **73**, (1896) 40) flüssigen Sauerstoff durch einen Spray von flüssigem Wasserstoff kühlte, erhielt er festen Sauerstoff als eine harte, hellblaue Masse. — Die Dichte des festen Sauerstoffs ist 1,4256 bei — 252,5°, Dewar (*Proc. R. S London* **73**, (1904) 251). — Sein Schmelzpunkt wurde von Estreicher (*Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1903**. 831) mittels eines Heliumthermometers = 46° abs. gefunden (unter einem Drucke von 0,9 mm).

Spektrum des Sauerstoffs. Der Sauerstoff zeigt sowohl, unter dem Einflusse des Induktionsstromes in Geissler'schen Röhren, leuchtende Spektra, als auch in gasförmigem und flüssigem Zustande ein dunkles Absorptionsspektrum. Die leuchtenden Spektra sind je nach den Versuchsbedingungen verschieden; Schuster (*Proc. R. S. London* **27**, (1878) 383; *Phil. Trans. R. S. London* **170**, (1879) I 37) unterscheidet 4 verschiedene Spektra, von denen das „Compound"-Liniensystem schon von Plücker (*Pogg. Ann.* **107**, (1859) 518) und von Wüllner (*Pogg. Ann.* **135**, (1868) 515; **137**, (1869) 350; **147**, (1872) 330) als aus 4 hellen Linien bestehend beschrieben wurde, aus einer im Rot, zwei im Grün und einer im Blau. Im übrigen s. noch Plücker und Hittorff (*Phil. Trans. R. S. London* **155**, (1865) I 23; Huggins (*Phil. Trans. R. S. London* **154**, (1864) II 139); Salet (*Ann. Chim. Phys.* [4] 28, (1873) 5; Vogel (*Pogg.* **146**, (1872) 569); Paalzow (*Monatsber. Berl. Akad.* **1878**, 705); Vogel (*Ber.* **12**, (1879) 332; *Monatsber. Berl. Akad.* **1879**, 115); Wüllner (*Wied. Ann.* N. F. **8**, (1879) 253); Paalzow u. Vogel (*Wied. Ann.* N. F. **13**, (1881) 336); Piazzi Smyth (*Phil. Mag.* [5] **13**, (1882) 330); Deslandres (*Ann. Chim. Phys.* [6] **15**, (1888) 61); Runge u. Paschen (*Wied. Ann.* N. F. **61**, (1897) 641); Baly (*Chem. N.* **71**, (1895) 169).

Das Absorptionsspektrum des Sauerstoffs ist von besonderem Interesse, weil gewisse dunkle Linien des Sonnenspektrums — tellurische Linien — zum Teil ihren Ursprung dem Absorptionsvermögen des atmosphärischen Sauerstoffs verdanken. Janssen (*Compt. rend.* **101**, (1885) 111, 649; **102**, (1886) 1352; **106**, (1888) 1118; **107**, (1888) 672) untersuchte die Absorptionslinien des Sauerstoffs in Röhren von 20 und 60 m Länge unter Drucken bis zu 27 Atm. Er konstatierte Absorptionsstreifen im Rot bei A und B des Sonnenspektrums, welche bereits Egoroff (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1143) dem atmosphärischen Sauerstoff zugeschrieben hatte. Bei einem Drucke von 27 Atm. konnte er weitere Linien im Rot zwischen A und B, B und C, und bei α wahrnehmen, ferner im Gelbgrün bei D und eine im Blau. Die Untersuchungen von Janssen wurden bestätigt und erweitert von Liveing u. Dewar (*Phil. Mag.* [5] 26, (1888) 286). — Siehe auch Lester (*Sill. Am. J.* [4] 18, (1904) 147—155.

Olszewski (*Wied. Ann.* [2] **33**, (1888) 570; *Wiener Akad. Ber.* **95**, II (1887) 257) untersuchte das Absorptionsspektrum des flüssigen Sauerstoffs bei — 181.4° in 12 mm dicker Schicht. Er bemerkte 4 Absorptionsstreifen, von denen die beiden kräftigsten im Orange und Gelb sich als tellurische Linien im Sonnenspektrum wiederfinden. Flüssige Luft zeigt nur die Absorptionsstreifen des Sauerstoffs und selbst diese sind anfangs nur schwach und werden erst stärker, wenn die Luft beim Sieden sauerstoffreicher wird. S. auch Olszewski u. Witkowski (*Anz. Krakauer Akad.* **1892**, 340; *Naturwissenschaftl. Rundschau* 8, (1893) 75). — Nach Dewar (*Chem. N.* **67**, (1893) 210) zeigt gasförmiger und flüssiger Sauerstoff im wesentlichen dasselbe Absorptionsspektrum.

Atomgewicht des Sauerstoffs. *Das Atomgewicht des Sauerstoffs ist 16.000; sein Molekulargewicht 32.000.* — Auf Grund der älteren Untersuchungen von

Berzelius, Dumas u. a. und unter dem Einflusse der Prout'schen Hypothese, nahm man früher das auf H = 1 bezogene Atomgewicht des Sauerstoffs zu 16 an. Nachdem schon Stas das wahrscheinliche Atomgewicht als nicht über 15.96 angegeben hatte, ergaben zahlreiche Neubestimmungen, daß das Verhältnis O : H beträchtlich kleiner als 16 ist. Um nun eine Umrechnung der zahlreichen physikalischen Konstanten und Atomgewichte, die auf der Grundlage O = 16 bestimmt wurden, zu umgehen und zugleich alle diese Konstanten für die Zukunft von etwaigen Aenderungen des Verhältnisses O : H unabhängig zu machen, setzte man willkürlich O = 16 und machte damit das Atomgewicht des Sauerstoffs zur Basis der übrigen Atomgewichte. S. hierüber auch den theoretischen Teil dieses Buches und die Berichte der deutschen bzw. internationalen Atomgewichtskommission (*Ber.* **31**, (1898) 2761; **33**, (1900) 1847; **34**, (1901) 4353; **35**, (1902) 4028; **36**, (1903) 5).

Die Bestimmung des Verhältnisses O : H war bisher stets gleichbedeutend mit der Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung des Wassers und zwar nach zwei verschiedenen Methoden. Die eine, zuerst von Berzelius und Dulong angewandt, besteht in der Synthese des Wassers durch Verbrennung von Wasserstoff (mittels CuO usw.), wobei neben dem gebildeten Wasser meist nur eine der beiden Komponenten gewogen wurde. Die zweite Methode (Regnault) besteht in der Ermittlung des Verhältnisses der Dichten beider Gase; hierbei ist es jedoch notwendig, auch das Volumverhältnis zu bestimmen, in dem sie sich zu Wasser verbinden, wegen der individuellen Abweichungen der Gase vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze.

Die Resultate der Untersuchungen sind in den untenstehenden Tabellen wiedergegeben; bezüglich der benutzten Apparaturen und der beobachteten Vorsichtsmaßregeln und Korrekturen wird auf die Originalabhandlungen verwiesen.

I.

Beobachter	O : H	Bemerkungen.
Berzelius u. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* [2], **15**, 1820) 386	16	berechnet aus dem Verhältnis O : H = 100 : 6.244 im Original.
Dumas, *Compt. rend.* **14**, (1842) 537	15.958	Mittel aus 19 Versuchen.
Erdmann u. Marchand, *J. pr. Chem.* **26**, (1842) 461	15.939 b. 16.010	als Mittel von je 4 Versuchen.
Cooke u. Richards, *Am. Chem. J.* **10**, (1888) 81, 191; *Chem. N.* **58**, (1888) 7, 17, 30, 52	15.869	korrigiert; der ursprüngl. Wert war 15.953.
Keiser, *Ber.* 20, (1887) 2323	15.872	vorläufige Mitteilung.
dslb. *Am. Chem. J.* **10**, (1888) 249	15.949	Wasserstoff als Palladiumwasserstoff gewogen.
Rayleigh, *Proc. R. S. London* **45**, (1889) 425; *Chem. N.* **59**, (1889) 147	15.89	es wurden die beiden bei der Verbrennung sich vereinigenden Gase gewogen.
Noyes, *Am. Chem. J.* **11**, 1889) 155; *Chem. N.* **59**, (1889) 244; *Am. Chem. J.* **12**. (1890) 441	15.896	
Leduc, *Compt. rend.* **115**, (1892) 41	15.882	nach der (etwas modifizierten) Methode von Dumas.
Dittmar u. Henderson, *Chem. N.* **67**, (1893) 54, 68, 77, 90, 104, 115, 126, 139, 151, 164	15.866	nach Dumas' Methode.
Morley, *Am. Chem. J.* **17**, (1895) 267.	15.8792	
Thomsen, *Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 14—30	15.869	
Keiser, *Am. Chem. J.* **20**, (1898) 733.	15.880	Wasserstoff als Palladiumwasserstoff gewogen.

II.

Beobachter	O : H	Bemerkungen
Regnault, *Compt. rend.* **20**, 975	15.963	unter der Annahme, daß sich die Volume genau wie 2 : 1 verhalten.
Scott, *Proc. R. S. London* **42**, (1887) 396; *Chem. N.* **56**, (1887) 173	16.01	Verhältnis der Dichten angenommen zu 15.9627; Volumverhältnis im Wasser 1.994 : 1.
Rayleigh, *Proc. R. S. London* **43**, (1888) 356; *Chem. N.* **57**, (1888) 73	15.912	Verhältnis der Dichten: 15.884. Volumverhältnis (n. Scott): 1.9965 : 1.
Leduc, *Compt. rend.* **113**, (1891) 186	15.905	unter der (irrigen) Voraussetzung, daß sich die Atomgewichte genau wie die Gasdichten verhalten.
Rayleigh, *Proc. R. S.* **1892**, 18. Febr.; *Chem.* **65**, (1892) 200, 206	15.880	Verhältnis der Dichten: 15 882. Volumverhältnis (n. Morley): 2.0002 : 1.
Leduc, *Compt. rend.* **115**, (1892) 311; **128**, (1899) 1158	15.877	berechnet aus der Dichte des Knallgases. Volumverhältnis darin: H : O = 2.0037 : 1.
Scott, *Chem. N.* **67**, (1893) 243; *Z. phys. Chem.* **11**, (1893) 832	15.862	aus dem Volumverhältnis 2.002466. n. Rayleigh's Werten für die Dichte.
Morley, *Am. Chem. J.* **10**, (1888) 21; *Am. J. Sc.* (Sill.) **41**, (1891) 220, 276; *Am. Chem. J.* **17**, (1895) 267; *Z. phys. Chem.* **20**, (1896) 68, 242, 417	15.879	Verhältnis der Dichten: 15.9002. Volumverhältnis: 2.0027. s. auch Guye und Mallet, (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1034).

Thomsen (*Z. phys. Chem.* **13**, (1894) 398) suchte das Verhältnis O : H indirekt aus dem Verhältnis HCl : NH_3 abzuleiten. S. hierzu Meyer und Seubert, *Ber.* **27**, (1894) 2770. Ferner s. Morley (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 51) über die Notwendigkeit weiterer Bestimmungen des Verhältnisses O : H.

Wertigkeit. Der Sauerstoff galt bis vor wenigen Jahren allgemein als ausschließlich zweiwertiges Element, und nur vereinzelt wurde die Ansicht vertreten, daß er seiner Homologie mit Schwefel, Selen und Tellur wegen auch vier- oder sechswertig auftreten könne. Vierwertiger Sauerstoff wurde auch wiederholt zur Erklärung der Konstitution in verschiedenen Verbindungen angenommen. Siehe hierüber die Literaturzusammenstellung bei P. Walden *Ber.* **34**, (1901) 4185; **35**, (1902) 1764. — Berechtigung auf allgemeine Anerkennung erhielt der *quadrivalente* oder *vierwertige Sauerstoff* erst, als Baeyer u. Villiger (*Ber.* **34**, (1901) 2679 u. 3612; **35** (1902) 1201) experimentell nachwiesen, daß organische Sauerstoffverbindungen aller Art (Aether, Alkohole, Aldehyde, Ketone usw.) sich Säuren, besonders komplexen Säuren gegenüber wie Basen verhalten und kristallisierte Salze geben, in denen vierwertiger Sauerstoff als basenbildendes Element angenommen werden muß. Sie verallgemeinerten und begründeten damit eine Theorie, die bereits Collie u. Tickle (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 148) zur Erklärung der Salze des Dimethylpyrons aufgestellt hatten. Danach sind alle genannten Verbindungen als Salze der hypothetischen Base $\overset{IV}{O}H_3 \cdot OH$ (bzw. $\overset{IV}{O}R_3 \cdot OH$, wobei R beliebige einwertige organische Radikale bedeutet), des *Oxoniumhydroxydes*, zu betrachten, die den bekannten Sulfoniumbasen $(CH_3)_3\overset{IV}{S} \cdot OH$ und $(C_2H_5)_3\overset{IV}{S} \cdot OH$ und ihren Abkömmlingen völlig entsprechen. Es ist damit der Sauerstoff in die Reihe der Metalloide N, P, S, J eingetreten, deren Wasserstoffverbindungen in ihren organischen Derivaten die Fähigkeit besitzen, unter Entwicklung zweier weiterer Valenzen mehr oder minder starke Basen (und davon abgeleitete Salze) zu bilden. — Derartige organische Oxoniumverbindungen wurden auch von E. H. Archibald und D. Mc Jntosh erhalten (*Proc. Chem. Soc.* **20**, (1904) 139; — *C.-Bl.* **1904**, II 300 und *J. Chem. Soc.* London **85**, (1904) 919; — *C.-Bl.* **1904**, II 585). — Ueber die physikalisch-chemischen Beweise für die Salznatur der Oxoniumverbindungen s. Walker, *Ber.* **34**, (1901) 4115; Walden, *Ber.* **34**, (1901) 4185; Sackur, *Ber.* **35**, (1902) 1242; Coehn, *Ber.* **35**, (1902) 2672. — Ueber Werner's Theorie der Oxoniumsalze s. *Lieb. Ann.* **322**, (1902) 296. — Eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur gibt auch J. Schmidt, Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs und Kohlenstoffs. Berlin 1904.

Ein Volum Wasser absorbiert bei t° $0.04115 - 0.0010899\,t + 0.000022563\,t^2$ Volumen Sauerstoff, Bunsen u. Pauli (*Ann. Pharm.* **93**, 21; *J. B.* **1855**, 278), ein Volum Alkohol 0.28397 Volume bei allen Tempera-

turen zwischen 0 und 24°. Carius (*Ann. Pharm.* **94**, 134; *J. B.* **1855**, 280). Nach L. W. Winkler (*Ber.* **21**, (1888) 2843) und Petterson u. Sondén (*Ber.* **22**, (1889) 1439) bedürfen Bunsen's Angaben über den Sauerstoffgehalt des Wassers einer Korrektion. Als Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffs (für Wasser) zwischen 0 und 30° gibt Winkler (*Ber.* **22**, (1889) 1764) an: $\beta = 0.04890 - 0.0013413\,t + 0.0000283\,t^2 - 0.00000029534\,t^3$. S. dort auch eine Tabelle über die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser und über den Sauerstoffgehalt des mit Luft gesättigten Wassers zwischen 0 und 30°. — Timofejen (*Z. phys. Chem.* **6**, (1890) 141) bestätigt Winkler's Angaben und gibt als Absorptionskoeffizienten von Sauerstoff in Alkohol (99.7 %) zwischen 0 und 23.4°: $\beta = 0.23370 - 0.00074688\,t + 0.000003288\,t^2$. — Sauerstoff bildet mit Wasser leicht übersättigte Lösungen, die das überschüssige Gas nur schwierig abgeben. Seyler (*Chem. N.* **67**, (1893) 87) u. Gill (*J. of analytical Chemistry* **6**, (1893) 606). — Ueber die Löslichkeit des atmosphärischen Sauerstoffs im Meerwasser s. Clowes u. Biggs (*C.-Bl.* **1904**, I 1636). Geschmolzenes Silber absorbiert etwa sein 10-faches Volum Sauerstoffgas, es beim Erstarren wieder entlassend. — Zusatz von Gold zu an der Luft geschmolzenem Silber bewirkt Entweichen des absorbierten Sauerstoffs unter starkem Schäumen. Levol (*Compt. rend.* **35**, 63). — Silberdraht absorbierte beim Erhitzen zum Glühen und Erkalten in Sauerstoffgas 0.745 Vol., in Luft 0.545 Vol., Blattsilber in Luft 1.37 Vol., aus Silberoxyd reduziertes, gefrittetes Metall in Sauerstoffgas 6.15 bis 7.47 Vol. Sauerstoffgas. Das Silber gibt den Sauerstoff bei Temperaturen unter Rotglut nicht wieder ab. Graham (*Phil. Mag.* [4] **32**, 503; *J. B.* **1866**, 48). — Nach Dumas (*Compt. rend.* **86**, (1878) 65) gibt Silber beim Erstarren wohl einen Teil des absorbierten Sauerstoffs ab, hält aber noch beträchtliche Mengen davon zurück, die erst im Vakuum beim Erhitzen auf 400—600° entweichen. — Geschmolzenes Platin absorbiert ebenfalls Sauerstoffgas und spratzt deshalb vor dem Erstarren. H. Sainte-Claire Deville (*Compt. rend.* **70**, 256 u. 287). — Silber okkludiert beim Erhitzen im Sauerstoffstrome auf ca. 450° das 4.09—5.43-fache seines Volums, Gold das 32.78 bis 48.49 fache, Platin das 63.14 bis 77.14 fache, Palladium 7.33 % (Bildung von Pd_2O?). Neumann (*Monatsh. Chem.* **13**, (1892) 44). — Platinfolie und Platinschwamm okkludieren nur einige Volumina Sauerstoff und Wasserstoff, wie auch Graham's Versuche ergeben haben. Platinschwarz absorbiert ca. 100 Vol. Sauerstoff, die erst bei Rotglut wieder völlig entweichen. Palladiummohr enthält 1.65 % Sauerstoff, der durch Erhitzen im Vakuum nicht entfernt werden kann, sondern nur durch Erhitzen im Wasserstoffstrome. Es nimmt beim Erhitzen in einer Sauerstoffatmosphäre 1000 Volumen Sauerstoff auf und geht in eine braunschwarze Substanz (PdO?) über. Die Absorption von Sauerstoff durch Palladium- und vielleicht auch Platin-Schwarz ist wohl eine wirkliche Oxydationserscheinung. Mond, Ramsay u. Shields. (*Z. phys. Chem.* **19**, (1896) 25; **25**, (1898) 657; *Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 325).

Chemisches Verhalten.

Berzelius über die elektrochemische Verbrennungstheorie. *Schw.* **6**, 119.
— *Lehrbuch der Chemie*, 3. Aufl. **5**, 46.

Grotthuss über Verbrennung. *Gilb.* **33**, 212. — *Schw.* **4**, 238. — *Gilb.* **58**, 345. — *Gilb.* **69**, 241.

H. Davy über die Flamme. *Schw.* **20**, 134 u. 175; *Gilb.* **56**, 113 u. 225.

Waldie über die Flamme. *Phil. Mag. J.* **13**, 86; *J. pr. Chem.* **15**, 223.

Hilgard über die Flamme. *Ann. Pharm.* **92**, 129; *J. B.* **1854**, 287.

Frankland über Lichtentwicklung in Flammen. *Lond. R. Soc. Proc.* **11**, 137, 366; *Pogg.* **105**, 296; *J. B.* **1861**, 89. — *Pharm. J. Trans.* [2] **9**, 127; *Ann. Pharm. Suppl.* **6**, 308; *J. B.* **1867**, 126.

Einleitung der Verbrennung durch Platin usw.: ERMAN, *Abhandl. der Akad. d. Wissensch. in Berlin für 1818 u. 1819* S. 368. — DÖBEREINER, *Schw.* **34**, 91; — **38**, 321 (auch *Gilb.* **74**, 269); *Schw.* **39**, 159; — **42**, 60; — **63**, 465; *Kastn. Arch.* 2, 225; — ferner: *Ueber neuentdeckte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins usw.* Jena 1823. — DULONG u. THÉNARD, *Ann. Chim. Phys.* **23**, 440; auch *Gilb.* **76**, 83. — *Ann. Chim. Phys.* **24**, 380; auch *Schw.* **40**, 229; *Gilb.* **76**, 89; *Kastn. Arch.* **1**, 81. — PLEISCHL, *Schw.* **39**, 142, 201 u. 351 (letzteres auch *Gilb.* **76**, 98); *Repert.* **17**, 97. — C. G. GMELIN, *Schw.* **38**, 515. — PFAFF, *Schw.* **40**, 1. — DANA, *Sill. am J.* 8, 198; auch *Schw.* **43**, 380. — SCHWEIGGER, *Schw.* **39**, 223; — **40**, 10 u. 237. — KARMARSCH, *Gilb.* **75**, 83. — CHLADNI, *Gilb.* **61**, 346; — **75**, 98. — STRATHING, *Repert.* **21**, 410. — VAN DYCK, *Repert.* **21**, 235. — WÖHLER, *Berzel. Jahresber.* **4**, 69. — TURNER, *Ed. Phil. J.* **11**, 99; — **12**, 311; der Anfang auch *Pogg.* 2, 210. — W. HENRY, *Ann. Phil.* **21**, 364; **25**, 416. — W. CHARLES HENRY, *Phil. Mag. J.* **6**, 354; auch *J. pr. Chem.* **5**, 109; Ausz. *Pogg.* **36**, 150. — *Phil. Mag. J.* **9**, 324; auch *Pogg.* **39**, 385, auch *J. pr. Chem.* **9**, 347. — GRAHAM, *N. Quart. J. of Sc.* **6**, 354. — FARADAY, *Pogg.* **33**, 149. — DELARIVE u. MARCET, *Ann. Chim. Phys.* **39**, 328. — DELARIVE, *Pogg.* **46**, 489 u. 492; — *Pogg.* **54**, 386 u. 397.

Der Sauerstoff verbindet sich mit den meisten übrigen einfachen Stoffen, mit Ausnahme des Fluors und der seltenen Gase, Argon, Helium usw., mit welchen keine Verbindungen bekannt sind. Die meisten Stoffe, besonders die elektropositiveren, haben zu keinem anderen Stoffe eine so große Affinität wie zum Sauerstoff und entwickeln bei ihrer Verbindung mit ihm Wärme und Licht. Eine solche von Feuerentwicklung begleitete Verbindung des Sauerstoffs mit anderen Stoffen ist die *Verbrennung*, *Combustion*. Die dem Sauerstoff ähnlichsten Stoffe, nämlich Jod, Brom, Chlor und Fluor, so wie der Stickstoff, zeigen geringe (bzw. gar keine) Affinität zum Sauerstoff; die Verbindung findet nur schwierig, unter Wärmeabsorption oder mit geringer Wärmeentwicklung, statt. Die Verbindung des Sauerstoffs mit den übrigen Stoffen erfolgt nicht in allen Fällen, wo Berührung stattfindet; sie wird oft erst veranlaßt durch Wärme, Licht, Elektrizität, Kompression oder Ausdehnung, oder durch Berührung mit Platin oder einigen anderen Metallen und sonstigen Körpern, oder mit einer bereits im Oxydationsprozesse befindlichen Materie.

Die meisten Stoffe verbinden sich bei gewöhnlicher *Temperatur* nicht oder nur sehr langsam mit gewöhnlichem Sauerstoff; bei sehr niedriger Temperatur hört für die meisten die Verbindungsfähigkeit auf. Nach DEWAR (*Chem. N.* **67**, (1893) 210; **73**, (1896) 40) verändern sich Phosphor, Kalium und Natrium in flüssigem Sauerstoff nicht. Festes Stickoxyd reagiert mit flüssigem Sauerstoff nicht, so lange das Rohr, worin es sich befindet, ganz in flüssigen Sauerstoff taucht. Nimmt man es aber heraus, so erfolgt sofort eine heftige Explosion. — Durch Ozon (s. unten) werden dagegen fast alle schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch oxydiert. Aber auch gewöhnlicher Sauerstoff bewirkt eine langsame Oxydation vieler Körper schon bei niederer Temperatur, wenigstens bei Gegenwart von Feuchtigkeit, wie die Verwesung organischer Körper, das Rosten der Metalle usw. zeigt; bei der langsamen Verbrennung vieler organischer Substanzen (Blätter, Mist, Heu usw.) spielen bis zu einer gewissen Temperatur (zwischen 50 u. 75°) Mikroorganismen eine Rolle; erst oberhalb dieser Temperatur tritt rein chemische Verbrennung ein. SCHLOESING, (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1293; **108**, (1889) 527). — Nach KARSTEN (*Poggend.* **109**, 346; *J. B.* 1860, 505. — **115**, 343; *J. B.* 1862, 106) oxydiert der Sauerstoff der Luft organische Substanzen und Kohle auch bei völliger Abwesenheit von Wasser und von Verwesungserregern langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, selbst unter 0° und im Dunkeln, eine geringe Menge Kohlensäure und etwas Wasser bildend.

Die Temperatur, welche erforderlich ist, um die Verbindung der Stoffe mit gewöhnlichem Sauerstoff einzuleiten, oder der *Entzündungspunkt*, ist nicht nur bei den verschiedenen Stoffen verschieden, sondern auch bei demselben Stoffe, je nachdem die Verbindung eine langsame oder eine rasche sein soll. So zeigt der Phosphor die langsame Verbindung mit Sauerstoff oder die *langsame Verbrennung* schon unter 10°, die *rasche* erst bei 60°, und die Kohle verbrennt langsam noch unter der Glühhitze.

Stickstoff, Chlor, Brom, Jod lassen sich, wie es scheint, durch Temperaturerhöhung allein nicht mit gewöhnlichem Sauerstoff verbinden.

Das *Licht* bewirkt die Verbindung des Sauerstoffs namentlich mit organischen Stoffen: Bleichen von Farbstoffen, Grünwerden des Guajakharzes usw.; aber auch auf manche unorganische Körper wirkt der Sauerstoff im Sonnenlichte weit kräftiger oxydierend als im Dunkeln; so wird Arsen im Lichte weit rascher oxydiert; mit Bleioxydhydrat bestrichenes Papier wird rötlich gelb durch Bildung einer Art Mennige; mit Schwefelblei, Schwefel-

arsen, Schwefelantimon bestrichenes wird gebleicht; das mit Schwefelblei bestrichene Papier soll sogar Kopien von darüber gelegten Kupferstichen geben. SCHÖNBEIN.

Kompression des Sauerstoffgases scheint bloß dann eine Verbrennung zu veranlassen, wenn sie rasch erfolgt und daher mit Wärmeentwicklung verbunden ist. Doch fand THÉNARD (*Ann. Chim. Phys.* **44**, 181), daß sich Holz in Sauerstoffgas bei gewöhnlichem Druck erst bei 350° entzündet, dagegen unter einem Druck von 2,6 Meter schon unter 252°. FRANKLAND (*Ann. Pharm.* **130**, 359; *J. B.* **1864**, 119) beobachtete bei langsamem Einpumpen von Sauerstoff in NATTERER's Apparat, als das Gas auf etwa $^1/_{25}$ verdichtet war, eine heftige Explosion unter teilweiser Verbrennung des Eisens am Apparat, die ohne Zweifel durch Entzündung von im Pumpenstiel befindlichem Oel veranlaßt war. — Ueber Explosionen, die durch Entzündung von Schmieröl, Fett u. dgl. an den Dichtungen der Sauerstofflaschen durch das komprimierte Gas verursacht wurden, siehe auch *Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 434, 559, 717. — Dagegen zeigt Phosphor in Sauerstoffgas oder Luft die langsame Verbrennung noch bei einer um so niedrigeren Temperatur, je verdünnter sie sind (wohl infolge der erleichterten Dampfbildung); und ein Gemenge von Phosphorwasserstoffgas und Sauerstoffgas, welches bei gewöhnlichem Luftdruck einer Temperatur von 116,7° zur Entzündung bedarf, entzündet sich nicht bei 15facher Verdichtung bei 18°, dagegen schon bei 20°, wenn das in einer geneigten Glasröhre über Quecksilber befindliche Gemenge durch senkrechtes Stellen der Röhre ausgedehnt wird.

Ueber den *Einfluß des Druckes* auf den Verlauf der Verbrennung s. CAILLETET *Compt. rend.* **80**, (1875) 487); WARTHA (*J. prakt. Chem.* [2] **14**, (1876) 84); HEMPEL (*Ber.* **23**, (1890) 1455).

Platin und einige andere Metalle: Befindet sich ein Gemenge aus Sauerstoffgas und einem brennbaren Gase in Berührung mit verschiedenen festen Körpern, so geht die Verbindung zwischen Sauerstoff und dem brennbaren Gase an der Oberfläche der festen Körper schon bei niederer Temperatur vor sich; es erfolgt hier eine langsame Verbrennung. Durch diese wird die Temperatur des festen Körpers gesteigert, so daß hierdurch der Verbrennungsprozeß nicht bloß beständig unterhalten, sondern beschleunigt wird. Endlich kann hierbei der feste Körper eine so hohe Temperatur annehmen, daß mittels derselben eine rasche Verbrennung bewirkt wird. Je mehr Oberfläche das Metall darbietet, desto auffallender ist seine Wirkung.

So fand schon H. DAVY, daß ein Gemenge aus Sauerstoffgas oder Luft einerseits, und Wasserstoff-, Kohlenoxyd-, ölerzeugendem, Cyan-, Blausäure-, Weingeist-, Aether-, Steinöl- oder Terpentinölgas andererseits an einem feinen Platinblech oder spiralförmig gewundenen feinen Platindrath, welche nicht bis zum Glühen erhitzt sind, zur langsamen Verbrennung gelangt, daß durch die hierbei entwickelte Wärme das Platin zum lebhaften Glühen kommt, und bei gewissen Gasen zuletzt eine rasche Verbrennung eintritt. Auch fand er, so wie schon früher GROTTHUS, daß das Gemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, in einer Glasröhre nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, sich ohne bemerkliche Feuerentwicklung innerhalb einer oder mehrerer Minuten zu Wasser verband. ERMAN zeigte, daß der Platindraht nur die Temperatur von 50—51° C zu haben braucht, um die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff einzuleiten. EDM. DAVY fand, daß sein Platinmohr (Platin, in einem noch zarter verteilten Zustande, als es im Platinschwamm enthalten ist), mit Weingeist befeuchtet, an der Luft unter Verbrennung des Weingeistes erglüht. Endlich entdeckte DÖBEREINER, daß frisch geglühtes schwammiges Platin (wie es nach dem Glühen von Platinsalmiak zurückbleibt), schon in der Kälte erst die langsame, dann unter günstigen Umständen die rasche Verbrennung des mit Sauerstoffgas oder Luft gemengten Wasserstoffgases zuwege bringt.

Diese Eigenschaft des Platins wird für die *Lampe ohne Flamme* oder *Glühlampe* benutzt. Man umgibt mit den unteren Windungen einer Spirale aus feinem Platindraht einen Docht, der mit einer brennbaren und verdampfbaren Flüssigkeit, wie Weingeist, Aether, flüchtigem Oel, in Verbindung steht, oder steckt auch das Ende des Drahts in die Mitte des Dochtes oder in ein Haarröhrchen, in welchem die Flüssigkeit aufsteigt.

Aus DÖBEREINER's, PLEISCHL's und DULONG u. THÉNARD's Versuchen ergibt sich, daß auch andere metallische und nichtmetallische Stoffe, wie Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Gold, Silber, Kobalt, Nickel, Kohle, Bimstein, Porzellan, Glas, Bergkrystall, Flußspat, ein ähnliches Verhalten zeigen, wie Platin, wiewohl in minderem Grade, so daß meistens die Temperatur etwas, jedoch nie bis zum Verbrennungspunkte, erhöht werden muß. — Der von Kohle absorbierte Sauerstoff oxydiert bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff und nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas zu Schwefel- oder Phosphorsäure und Wasser, verschiedene Alkohole zu entsprechenden Säuren (aber nicht Ammoniak), ohne daß die Kohle selbst dabei zu Kohlensäure oxydiert wird. CALVERT (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 293; *J. B.* **1867**, 125). — Das Weitere s. bei den verschiedenen brennbaren Gasarten, vorzüglich bei Wasserstoff.

Ueber die langsame Verbrennung von Gasen bei niedriger Temperatur unter dem Einfluß verschiedener Kontaktsubstanzen s. VAN KERKHOFF (*Arch. Neerland.* **7**, (1872) 230

In *Oxydation begriffene Stoffe* übertragen häufig diesen Prozeß auch auf andere Körper, die für sich allein unter gleichen Umständen sich nicht mit dem Sauerstoff vereinigen würden. — Stickgas bildet mit Sauerstoff allein in der Glühhitze keine Verbindung, Kuhlmann; aber beim Verbrennen eines Gemenges von 1 Vol. Stickgas mit 14 Vol. Wasserstoffgas in Sauerstoff entsteht Salpetersäure. Berzelius. Auch in einem Gemenge von Stickgas, Sauerstoffgas und Wasserdampf erzeugt bis zum Schmelzen erhitzter Platindraht Salpetersäure. H. Davy. Ebenso entsteht beim Verbrennen von Wasserstoff, Weingeist, Kohlen usw. in atmosphärischer Luft Salpetersäure, Bence Jones (*Ann. Pharm.* **82**, 368; *J. B.* **1851**, 323), oder salpetrigsaures Ammoniak, Böttger (*J. pr. Chem.* **85**, 396; *J. B.* **1861**, 153). — Kupferspäne, an der Luft bei Gegenwart von Ammoniakflüssigkeit sich oxydierend, veranlassen die Oxydation eines Teils des für sich nicht verbrennlichen Ammoniaks zu salpetriger Säure Tuttle (*Ann. Pharm.* **101**, 283; *J. B.* **1856**, 312). Schönbein. — Bei langsamer Verbrennung des Phosphors in sauerstoffhaltigen Gasen werden vorhandene brennbare Gase, besonders Kohlenoxyd, in weit geringem Grade Wasserstoff, ebenfalls teilweise oxydiert, was indessen vielleicht auf vergängiger Ozonbildung beruht. Boussingault (*Compt. rend.* **58**, 777; *J. B.* **1864**, 120). — Der im Wasser absorbierte Sauerstoff, welcher für sich nicht auf Antimonoxyd wirkt, nimmt, wenn letzteres durch Chromsäure oder Uebermangansäure oxydiert wird, ebenfalls an der Oxydation Teil. Kessler (*Pogg.* **119**, 218; *J. B.* **1863**, 124). Aehnlich verhält es sich gegen Zinnchlorür, Kessler (*Pogg.* **96**, 332; *J. B.* **1855**, 762). Löwenthal (*J. pr. Chem.* **76**, 484; *J. B.* **1859**, 683. — *J. pr. Chem.* **79**, 473). — Im übrigen siehe unter „Aktiver Sauerstoff“.

Den *Einfluß der Feuchtigkeit* auf die Verbrennung von Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel u. a. in Sauerstoff studierte Brereton Baker (*Chem. News* **51**, (1885) 150; *Proc. R. S. London* **45**, (1889) 1; *Pharm. Journ. Trans.* [3] **987**, (1889) 958. Phosphor, Schwefel, Bor verbrennen in ganz trockenem Sauerstoff nicht, Kohle nur sehr langsam und vorwiegend zu Kohlenoxyd. — Dixon (*Chem. N.* **46**, (1882) 151; *Wied. Ann. Beibl.* **6**, (1882) 267) beobachtete, daß eine vollkommen trockene Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff durch eine rotglühende Platinspirale oder durch Induktionsfunken nicht zur Explosion gebracht wird. — Nach Traube (*Ber.* **18** (1885) 1890) erlischt eine Kohlenoxydflamme in trockener Luft.

Daß auch die feinere *mechanische Verteilung* manche Stoffe fähig macht, bei niederer Temperatur zu verbrennen, zeigen folgende Erfahrungen: Reduziert man Kobalt-, Nickel- oder Eisenoxyd durch Wasserstoffgas bei einer nicht bis zum Glühen gehenden Temperatur von ungefähr 360°, oder erhitzt man oxals. Eisenoxydul in verschlossenen Gefäßen nicht ganz bis zum Glühen, wobei Eisen zurückbleibt (nach Döbereiner, *Schw.* **62**, 96, und Böttger, *Beiträge* **2**, 43, liefert oxalsaures Eisenoxydul beim Glühen kein reines Eisen als Rückstand, nach Liebig (*Ann. Pharm.* **95**, 116; *J. B.* **1855**, 401) liefert es fast nur Oxydul mit wenig metallischem Eisen), so zeigt sich das erhaltene metallische Pulver bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter Erglimmen verbrennlich. Wendet man zu dieser Reduktion Glühhitze an, oder wird das unter der Glühhitze reduzierte Metall nachher in Wasserstoffgas geglüht, so zeigt sich keine so leichte Verbrennlichkeit, vielleicht, weil sich bei dieser Temperatur das Metall zu dichteren Massen vereinigt; ist jedoch dem Metalloxyd etwas Tonerde oder Beryllerde beigemengt, indem man seine mit Tonerde- oder Beryllerdesalz gemischte Auflösung durch ein Alkali fällt, so zeigt es sich auch, wenn es bei nicht zu heftiger Glühhitze durch Wasserstoffgas reduziert wurde, an der Luft entzündlich, wohl weil die Zwischenlagerung der Erden, welche nicht reduziert werden, das Zusammenschweißen des Metalls hindert. Das bei sehr niederer Temperatur durch Wasserstoff reduzierte Kupfer bedeckte sich einmal an der Luft mit Oxyd, jedoch ohne sich zu entzünden. Das durch Wasserstoffgas reduzierte Eisen absorbiert mehrmals sein Volum an kohlensaurem Gase; hierdurch verliert es seine Entzündlichkeit, die es aber durch Erwärmen in Wasserstoffgas wieder erhält. Die leichte Entzündlichkeit läßt sich folgendermaßen erklären: Das der Luft dargebotene Metall absorbiert, gleich jedem anderen porösen Körper, dieselbe auf mechanische Weise, und zwar vielleicht vorzüglich reichlich und heftig das Sauerstoffgas; die mit der Verdichtung desselben verbundene Wärmeentwicklung bewirkt die Entzündung. War das Metall zuvor mit kohlensaurem Gase gesättigt, von dem es vielleicht mehr verschluckt, als von Sauerstoffgas, so kann es sich in der Luft nicht mehr erhitzen. Magnus. — So fand auch Wöhler verschiedene feine Gemenge von Kohle und verschiedenen Metallen noch unter der Glühhitze entzündlich.

Feuerentwicklung bei der Verbindung des Sauerstoffs mit brennbaren Stoffen. Kein Stoff entwickelt bei seiner Verbindung mit elektropositiven so viel *Wärme*, wie der Sauerstoff. Die Wärmemenge, welche ein und derselbe brennbare Stoff bei seiner Verbindung mit Sauerstoff entwickelt, ist gleich groß, die Verbrennung erfolge langsam oder schnell, sobald nur die Verbindung mit dem Sauerstoff nach demselben Verhältnisse erfolgt; nur

ist in ersterem Falle, weil die Wärme, während des längeren Zeitraums, in dem sie sich entwickelt, mehr abgeleitet wird, die Intensität viel geringer, wodurch die Wärme oft unbemerklich wird.

Die Menge von *Licht* dagegen ist bei einerlei Menge des verbrennenden Stoffes je nach der Schnelligkeit der Verbindung höchst verschieden. Sobald die Verbindung so langsam erfolgt, daß die sich entwickelnde Wärme nicht hinreicht, die Berührungsstelle zwischen brennendem Körper und Sauerstoff bis zum Glühpunkt zu erhitzen, zeigt sich in der Regel gar kein Licht. Es sind verhältnismäßig nur wenige Ausnahmen hiervon bekannt, z. B. der langsam verbrennende Phosphor, das leuchtende Holz und mehrere andere teils lebende, teils in Zersetzung begriffene organische Körper. Ferner leuchten frische Schnittflächen von Natrium und Kalium, Linnemann (*J. pr. Chem.* 75, 128; *J. B.* **1858**, 116), v. Baumhauer, auch bis zu beginnender Bräunung erhitztes Schreibpapier, feines Sägemehl von Birkenholz und Kleie während des Röstens, v. Baumhauer (*J. pr. Chem.* **102**, 123 u. 361; *J. B.* **1867**, 126). Je höher sich dagegen durch rasche Verbrennung die Temperatur über den Glühpunkt steigert, desto mehr Licht strahlt dieselbe Menge des verbrennenden Körpers aus. — Das Steinkohlengas gibt am meisten Licht, wenn man die Flamme so groß macht, wie es geschehen kann, ohne daß Ruß unverbrannt bleibt. Speist man einen Argand'schen Brenner in 1 Stunde mit 1 1/2 Kubikfuß Leuchtgas, so gibt er so viel Licht wie 1 Kerze; bei 2 Kubikfuß so viel wie 4 Kerzen, und bei 3 Kubikfuß in der Stunde gibt er so viel Licht wie 10 Kerzen; also gibt die doppelte Gasmenge 10 mal mehr Licht. Graham (*Lehrb.* 2, 105).

Das bei der Verbrennung sich einstellende Feuer erscheint entweder als ein *Glühen*, wenn der verbrennende Körper vor dem Verbrennen nicht in den elastisch-flüssigen Zustand übergeht; oder als eine *Flamme*, wenn er sich zuvor in Dampf oder Gas verwandelt. Im ersteren Falle tritt die Wärme, welche sich da entwickelt, wo das Sauerstoffgas den festen oder tropfbaren Körper, wie Kohle oder Eisen, berührt, in diesen über und erhitzt ihn zum Glühen. — Je nach dem Grade der Glühhitze zeigt das ausstrahlende Licht eine verschiedene Farbe. Schwach glühende Kohlen leuchten dunkelrot (*Kirschrotglühhitze, dunkle* oder *schwache Glühhitze*), stärker glühende gelbrot (*helle* oder *starke Rotglühhitze*), hierauf folgt Glühen mit gelbem Lichte (*schwache Weißglühhitze*), dann mit gelbweißem, dann mit grünlichweißem, dann mit bläulichweißem, höchst blendendem Lichte (*starke Weißglühhitze*). — Ein schwach glühender Körper sendet nur Strahlen aus von der Wellenlänge des äußersten Rot und solche, deren Wellenlänge größer ist als die der sichtbaren Strahlen; steigt die Temperatur höher, so kommen, bei gleichzeitig wachsender Intensität der Strahlen von größerer Wellenlänge, Strahlen von kleinerer Wellenlänge hinzu, in der Art, daß bei jeder Temperatur Strahlen von entsprechender Wellenlänge hinzutreten, so daß, bei Vorhandensein sämtlicher sichtbaren Strahlen des Spektrums, bei einem gewissen Hitzegrade weißes Licht erscheint. Kirchhoff.

Hat der brennbare Stoff elastische Form, es sei ursprünglich, oder wegen der zum Verbrennen nötigen Erhitzung, so entwickelt sich das Feuer an der Grenze zwischen Sauerstoffgas und brennbarem Gas und häuft sich in der neuen Verbindung, so wie in den zunächst befindlichen Teilen des noch unverbundenen Sauerstoffgases und brennbaren Gases an, und das Glühen dieser elastischen Flüssigkeiten stellt sich als *Flamme* dar. Die Hitze der Flamme geht oft weit über die gewöhnliche Weißglühhitze, denn nach H. Davy wird ein feiner Platindraht, 0,05 Zoll von einer Weingeistflamme entfernt, noch weißglühend. — Die Flamme besteht aus einem inneren, dunkeln, minder heißen Raum, mit der brennbaren elastischen Flüssigkeit gefüllt, und aus einer glühenden Hülle, welche die Grenze bezeichnet, an welcher sich brennbarer Stoff und Sauerstoff berühren, und unter Feuerentwicklung vereinigen. Symm. — Bringt man auf den Docht einer Weingeistlampe Phosphor, so verbrennt dieser nicht eher, als bis er nach außen geschoben wird. Bringt man in die Mitte einer mit Weingeist gefüllten Schale auf einen hölzernen Träger ein Stück Phosphor, und entzündet den Weingeist, so schmilzt der Phosphor, entzündet sich aber nicht eher, als bis der Weingeist verbrannt ist, oder ausgelöscht wird, oder bis man die Weingeistflamme zur Seite, oder mit dem Lötrohr Luft auf den Phosphor bläst. Ebenso verlischt ein Kerzenlicht in der Mitte der Weingeistflamme. Davies (*Ann. Phil.* 25, 447).

Die *Leuchtkraft der Flamme* hängt nicht bloß von ihrem Hitzgrade ab, sondern auch von ihrem Vermögen, Licht auszustrahlen. Das Ausstrahlungsvermögen der Körper für ein bestimmtes Licht ist nach Kirchhoff proportional ihrem Absorptionsvermögen für Licht von derselben Wellenlänge. Bei der gleichen Temperatur glüht daher ein Metall lebhafter als Glas, dieses lebhafter als ein Gas; ein Körper, der auch bei den höchsten Temperaturen ganz durchsichtig bliebe, würde niemals leuchten. Viele Körper, die beim Verbrennen gasförmig sind und nur gasförmige Verbrennungsprodukte liefern, wie Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Schwefel, Selen, Arsenik, Weingeist, geben daher eine matte Flamme, während diejenigen Flammen, in denen feste Teilchen sich bilden, z. B. Magnesia, Zinkoxyd bei Verbrennung von Magnesium oder Zink, sehr lebhaft leuchten. Weniger sicher ist der Vorgang bei denjenigen leuchtenden Flammen bekannt, die nur gasförmige Verbrennungsprodukte bilden. Daraus, daß matte Flammen leuchtend werden, wenn man feste Körper, z. B. Zinkoxydstaub, hineinbringt und daß die Flamme des Leuchtgases ihre Leuchtkraft verliert, wenn man das Gas mit so viel Luft mengt, daß es beim Verbrennen an kalten Körpern keinen Ruß absetzt, schloß H. Davy, daß auch in den leuchtenden Flammen kohlenstoffhaltiger Verbindungen das Licht von festen Körpern, durch die Hitze ausgeschiedenen glühenden Kohleteilchen, ausgestrahlt werde. Nach Frankland (*Ann. Pharm. Suppl.* **6**, 308) dagegen beruht das Leuchten der Flamme nicht auf Ausscheidung fester glühender Teilchen, sondern hauptsächlich, wo nicht ausschließlich auf dem heftigen Erglühen sehr dichter Dämpfe oder Gase. Arsen, Schwefelarsen, arsenhaltiger Wasserstoff oder Wasserstoff, in welchem arsenige Säure abgedampft ist, verbrennen in Sauerstoffgas mit intensivem Licht, obgleich dabei kein fester Körper abgeschieden wird, ebenso Schwefelkohlenstoff in Sauerstoff oder Stickoxyd, obgleich beim Verbrennen an der Luft die wenig leuchtende Flamme an eine eingeschobene Platte keinen Ruß absetzt. Auch bei der Verbrennung des Phosphors ist kein fester Körper anzunehmen, da die gebildete Phosphorsäure bei der Flammentemperatur flüchtig ist. Auch gewöhnlich nicht leuchtende Gase leuchten lebhaft bei der Verbrennung, wenn sie stark kompromiert werden. Die wenig leuchtende Weingeistflamme leuchtet stark in komprimierter Luft. Knallgas und Chlorknallgas, oder Kohlenoxyd und Sauerstoff geben bei der Verpuffung in geschlossenen Gefäßen ein blendendes Licht; die Wasserstofflamme und noch mehr die Kohlenoxydflamme leuchten bei einem Druck von 10 bis 14 Atmosphären ziemlich hell. Das Vorhandensein fester Teilchen ist daher keine notwendige Bedingung für das Leuchten der Flamme, und da überdies der Ruß nicht reine Kohle ist, sondern größtenteils aus Kohlenwasserstoffen von großer Kondensation besteht, so nimmt er an, daß diese Kohlenwasserstoffe in gasförmigem Zustande das Leuchten der Flamme bewirken. [Das fernere Argument, welches er noch anführt, daß nur auf diese Weise die Durchsichtigkeit der Flamme zu erklären sei, ist wohl nicht zutreffend, da eine Flamme in ihrem hell leuchtenden Teile eben nicht durchsichtig ist.] Ob nun der Ruß in festem Zustande oder in Dampfform in der Flamme vorhanden sei, jedenfalls beruht auf seiner Abschneidung durch die Hitze die Leuchtkraft der Flamme und sind es daher die noch nicht verbrannten glühenden Bestandteile des verbrennenden Gases, welche das Licht der hellen Flammen hervorbringen, während nach den Untersuchungen von Dibbits (*Pogg.* **122**, 497; *J. B.* **1864**, 109) bei den matten Flammen von den glühenden Verbrennungsprodukten der Gase das Licht herzurühren scheint, da die Flammen von Wasserstoff in Sauerstoff und in Chlor, von Schwefel, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in Sauerstoff nicht die Spektrallinien von Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Schwefel, Kohlenstoff zeigen, sondern schwache ununterbrochene Spektra geben, und die Spektra der Flammen von Wasserstoff, mit Salzsäure, Kohlensäure oder schwefliger Säure gemischt, ganz denen von in Chlor verbrennendem Wasserstoff, von Kohlenoxyd und Schwefel gleichen.

Gegen Frankland sind zugunsten der Theorie Davy's zahlreiche Versuche angeführt worden, so daß die Anwesenheit fester Körper in der leuchtenden Flamme völlig erwiesen ist. W. Stein (*C.-B.* **1874**, 156); Nippold (*Jahresber. phys. Ver. Frankfurt* 1874/75, 36); Heumann (*Ann. Chem. Pharm.* **181**, (1876) 129; **182**, 1; **183**, 102; **184**, (1877) 206; *Dingl. pol. J.* **225**, (1877) 450. — Stokes (*Chem. N.* **64**, (1891) 167) erbrachte auf optischem Wege den Nachweis, daß leuchtende Flammen feste Körper enthalten: nur der leuchtende Teil einer Kerzenflamme usw. zerstreut und polarisiert einfallendes Licht.

Ueber die *Entleuchtung* der leuchtenden Flamme im *Bunsenbrenner* s. Knapp (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 428); Blochmann (*Ann. Chem. Pharm.* **168**, (1873) 295; **207**, (1881) 167; *Ber.* **14**, (1881) (1925); Wibel (*Ber.* 8, 1875) 226; Heumann (*Ann Chem. Pharm.* **181**, (1876) 129; *Ber.* **14**, (1881) 1250, 2210). — Als feststehend dürfte gelten, daß der in reichlicher Menge in die Flamme eintretende Sauerstoff durch sofortige Oxydation des Kohlenstoffs entleuchtend wirkt, und ferner, daß durch Beimischung von Stickstoff zum Leuchtgase infolge von Wärmebindung und Verdünnung der Flammengase ebenfalls Entleuchtung herbei-

geführt wird. Siehe hierzu noch LEWES (*Chem. N.* **63**, (1891), 3, 15; **65**, (1892) 79, 125; **66**, (1892) 99).

Den Einfluß der Abkühlung auf die Entleuchtung der Flamme zeigt ein Versuch GUTHRIE's (*C.-B.* **1875**, 673).

Die Ansicht, daß die Ausscheidung des Rußes in der Flamme durch Hinzutreten von Sauerstoff bewirkt werde, welcher sich zunächst mit dem Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe verbinde, HILGARD, MORREN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **4**, 318; *J. B.* **1865**, 123), widerlegt sich schon dadurch, daß in der BUNSEN'schen Lampe eine verhältnismäßig geringe Menge Sauerstoff, nach LUNGE (*Ann. Pharm.* 112, 205; *J. B.* **1859**, 55) $^1/_3$ der zur vollständigen Verbrennung erforderlichen Menge, die Leuchtkraft aufhebt. — Bei der Verbrennung eines Kohlenwasserstoffgases mit einer unzureichenden Menge von Sauerstoff bleibt ein Teil des Wasserstoffs unverbrannt, während sämtlicher Kohlenstoff zu Kohlenoxyd und Kohlensäure verbrennt. KERSTEN (*J. pr. Chem.* **84**, 290).

Wenig leuchtende kohlenstoffhaltige Flammen können leuchtend werden bei Gegenwart eines Stoffes, welcher Abscheidung von Ruß in ihnen bewirkt. So macht Chlorgas, der Weingeistflamme beigemengt, dieselbe leuchtend, weil es, mit Wasserstoff sich verbindend, Ruß abscheidet, der Dampf von Osmiumdioxyd, weil es Ruß aus dem Weingeist, Osmium aus sich abscheidet. BERZELIUS. — Je mehr man das Verbrennen einer Kohlenstoffverbindung verlangsamt, desto mehr wird zwar Ruß in ihr abgeschieden, aber desto schwächer leuchtet sie, weil der Ruß minder glühend wird; je kürzer dagegen die Flamme, desto weniger, aber desto lebhafter glühender und also auch leuchtenderer Ruß scheidet sich ab. PAYEN (*J. Chem. méd.* **3**, 177). Bei schwach leuchtenden Flammen steigert sich dagegen die Leuchtkraft nicht merklich mit der Temperatur. Wasserstoffgas leuchtet beim Verbrennen in Sauerstoffgas wenig mehr als in atmosphärischer Luft, obgleich im ersteren Falle die Hitze ungleich größer ist. FRANKLAND.

Die Flamme kohlenstoffreicher Körper, z. B. des Kerzenlichts, besteht aus 3 Teilen: a) Im Innern befindet sich der durch die Hitze zersetzte Talg in Gasgestalt, unter der Glühhitze; dieser innere dunkle Kegel ist b) mit einem höchst glänzenden Mantel von weißglühendem Ruße umzogen. c) Diesen Mantel umgibt, unten am deutlichsten, eine sehr blasse Flamme; diese bezeichnet den Ort, wo die Verbindung zwischen dem von außen zutretenden Sauerstoff und der von innen sich entwickelnden brennbaren Materie erfolgt, und ist daher auch bei weitem der heißeste Teil. SYMM, PORRET (*Ann. Phil.* **8**, 221; **9**, 337); vgl. LONGMIRE (*Ann. Phil.* **11**, 176); BLACKADDER (*N. Ed. Phil. J.* **1**, 52 und 224); WALDIE (*Phil. Mag. J.* **13**, 86; *J. pr. Chem.* **15**, 223).

Ueber die Struktur der Flamme s. noch HEUMANN (*Ber.* **6**, (1873) 231); TECLU (*J. prakt. Chem.* [2] **44**, (1891) 246; **52**, (1895) 145); **56**, (1897) 178); SMITHELLS (*Chem. N.* **64**, (1891) 305; **65**, (1892) 79, 81; *Journ. Chem. Soc. London* **61**, (1892) 204, 217). — HABER u. RICHARDT, *Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 5—64.

Nach den Versuchen von V. B. LEWES (*Chem. N.* **69**, (1894) 87, 103, 111, 125; **71**, (1895) 181, 190, 203; *Journ. Chem. Soc. London* **69**, (1896) 226) gehen alle Kohlenwasserstoffe des Leuchtgases in dem nichtleuchtenden Teil der Flamme in *Acetylen* über, das bei Temperaturen über 1200° ohne sich zu polymerisieren als endothermische Verbindung unter Wärmeentwicklung in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt. Diese Zersetzungswärme, durch welche die aus dem Acetylen abgespaltenen Kohlenstoffatome eine plötzliche Temperaturerhöhung erfahren, ist als *Ursache des Leuchtens* zu betrachten, da die niedrigere Durchschnittstemperatur der Flamme zu dessen Erklärung nicht ausreicht. Siehe hierzu die Einwände von A. SMITHELLS (*Chem. N.* **72**, (1895) 265).

Zur Erklärung der hohen *Leuchtkraft des Auer'schen Gasglühlichtes* wurden zahlreiche Theorien aufgestellt, die sich zum größten Teile nicht halten ließen: NICHOLS u. SNOW (*Phil. Mag.* [5] **33**, (1892) 19); CH. JOHN (*Wied. Ann.* [2] **56**, (1895) 433); KILLING (*Journ. f. Gasbel.* **39**, (1896) 697; **40**, (1897) 339; **46**, (1903) 445; DROSSBACH (*Journ. f. Gasbel.* **40**, (1897) 174; **41**, (1898) 352); BUNTE (*Dingl. pol. Journ.* **306**, (1897) 143; *Ber.* **31**, (1898) 5). — FÉRY (*Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 433); — WHITE, RUSSEL u. TRAVER (*Journ. f. Gasbel.* **46**, (1903) 787). — SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Journ. f. Gasbel.* **47**, (1904) 21, 46, 75, 90. —

Nach LE CHATELIER u. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1861) besitzt der Thor-Cer-Körper bei der Temperatur, bei welcher er leuchtet, für die verschiedenen Strahlen ein verschiedenes Emissionsvermögen, er ist bei dieser Temperatur ein „gefärbter" Körper. Seine hohe Leuchtkraft rührt davon her, daß sein Emissionsvermögen für Blau, Grün und Gelb sehr groß ist, während das für Rot geringer und noch schwächer zweifellos das für Infrarot ist. Der Anteil der in Form von Licht ausgestrahlten Energie ist infolgedessen sehr bedeutend. Die absolute Menge der als Licht ausgestrahlten Energie ist jedoch geringer als die, welche ein „schwarzer" Körper (im KIRCHHOFF'schen Sinne) bei derselben Temperatur ausstrahlen würde. Aber ein „schwarzer" Körper von dergleichen strahlenden Oberfläche erreicht in der gleichen Flamme nur eine viel niedrigere Temperatur, weil er wegen seines erhöhten Strahlungsvermögens für Strahlen mit großer Wellenlänge einen

großen Teil der zugeführten Energie als Wärme abstrahlt, und erzeugt dementsprechend nur einen geringen Lichteffekt. S. auch Nernst und Bose (*Phys. Ztschr.* **1**, (1900) 290). — Noch nicht aufgeklärt scheint die Tatsache, daß der Thor-Cer-Körper bei einem Gehalt von 99.1 % ThO_2 und 0.9 % CeO_2 ein größeres Leuchtvermögen zeigt als jede andere Mischung und als jede der reinen Komponenten für sich. Vgl. auch Baur, *Z. angew. Chem.* **1900**, 1055. — Haber u. Richardt, *Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 60. — Eine Darstellung der Geschichte der Erfindung des Gasglühlichtes gibt Auer u. Welsbach, *Chem. N.* **85**, (1902) 254; *Journ. f. Gasbel.* **1901**, 661.

Die Flamme ist um so *gröfser*, je mehr Sauerstoffgas das aufsteigende brennbare Gas bei gleichem Volum zu seiner Verbrennung nötig hat, und mit je mehr fremdartigen Gasen das umgebende Sauerstoffgas gemengt oder verbunden ist; denn in diesem Falle muß das brennbare Gas dem Sauerstoffgase einen größeren Umfang, mehr Berührungspunkte darbieten, wenn dieses in dem Verhältnisse, in dem es zuströmt, verbrennen soll.

Läßt man brennbare Gase in einem gleich starken Strom durch eine Spitze in Sauerstoffgas und seine Gemenge treten, so zeigt sich folgendes: Wasserstoffgas gibt eine viel kleinere Flamme, als ölbildendes (1 Maß Wasserstoffgas braucht $^1/_2$, 1 Maß ölbildendes braucht 3 Maß Sauerstoffgas zur Verbrennung), und mit Stickgas gemengtes Wasserstoffgas gibt eine noch kleinere Flamme, als reines. Die Flamme des Wasserstoffgases in Sauerstoffgas ist kleiner, als in Luft; aber es zeigt sich die Ausnahme, daß das Wasserstoffgas in Luft eine kleinere Flamme gibt, als in Chlorgas oder in Stickoxydulgas, wiewohl 1 Maß Wasserstoffgas 2.4 Maß Luft und nur 1 Maß Chlorgas oder Stickoxydulgas braucht. Waldie glaubt, daß dieses vielleicht von der verschiedenen Diffusibilität der Gase durcheinander abhänge; docht reicht der Unterschied in der Diffusibilität, der übrigens höchstens für die Verbrennungsprodukte in Betracht kommen könnte, nicht aus, dies zu erklären.

Die *Farbe der Flamme* hängt teils von ihrer Temperatur, teils von der Natur der darin befindlichen Stoffe ab.

Durch Zusatz von Borsäure oder von einem Chlormetall und Vitriolöl zu Weingeist wird die Farbe seiner Flamme grün, oder, wenn er stärker erhitzt wird, gelb; Chlorstrontium oder Chlorcalcium färben die Weingeistflamme rot, Chlorbarium grünlich gelb, Kochsalz gelb, Chlorkupfer lebhaft rot, mit grünem und blauem Rande. Mit Kupferoxyd oder Schwefelkupfer bedecktes Kupfer (nicht blankes), in die Weingeistflamme gehalten, färbt sie grün. Mulder (*N. Br. Arch.* 2, 145). — Die Flammen anderer brennbarer Körper werden auf ähnliche Weise verändert. Chlorstrontium rötet, jedoch nur solange es feucht ist, die Flamme des Wasserstoff-, Sumpf- und ölbildenden Gases, so wie des Kerzenlichtes, nicht die des Schwefels. Hünefeld (*Schw.* 60, 383; *J. pr. Chem.* 7, 234). — Besser als die Weingeistflamme eignet sich für diese Reaktionen die Flamme der Bunsen'schen Gaslampe, da sie weniger eigene Färbung besitzt und eine höhere Temperatur hervorbringt. Die Färbung der Flamme wird durch den glühenden Dampf der eingebrachten Substanz oder eines Teils derselben bewirkt. — Die zusammengesetzten Körper werden dabei in der Regel zersetzt; denn wenn man die Zersetzung der Chlorverbindungen der Metalle in der Flamme durch Zusatz von Salzsäure oder Salmiak verhindert, so sieht man bei Untersuchung der Flamme durch das Spektroskop meistens entweder gar keine charakteristische Spektrallinien oder andere als ohne den Zusatz; der durch Glühen in einem Porzellanrohre erzeugte Dampf von Chlornatrium oder Natron zeigte nicht das Natriumspektrum, wohl aber in demselben Rohre schon bei schwacher Rotglut metallisches Natrium; es ist daher anzunehmen, daß die Spektra und somit auch die Flammenfärbungen in der Regel ganz, in anderen Fällen wenigstens teilweise den Metallen und nicht ihren in die Flamme eingeführten Verbindungen zukommen. A. Mitscherlich (*J. pr. Chem.* **86**, 13; *J. B.* **1862**, 31. — *Pogg.* **121**, 459; *J. B.* **1864**, 112).

Während die gewöhnlichen Flammen im Innern die brennbare elastische Flüssigkeit enthalten, welche mit Luft oder Sauerstoffgas umgeben ist, kann man auch umgekehrt in einen mit dem brennbaren Gase erfüllten Raum Sauerstoffgas, Luft usw. in einem Strom treten lassen und die Verbrennung einleiten. Alsdann besteht der innere dunkle Teil der Flamme aus Sauerstoffgas, und dieses scheint gleichsam in dem brennbaren Gase zu verbrennen. So verbrennt Sauerstoffgas in Wasserstoffgas, Lavoisier u. Gengembre, Kemp, Chlorgas in Wasserstoffgas, Sauerstoffgas, Luft, Untersalpetersäuredampf (oder Chlorgas, unter Absatz von vielem Ruß) in ölbildendem Gas. Man füllt z. B. eine tubulierte Glocke über Wasser mit ölbildendem Gase, öffnet den Tubulus, entzündet das Gas, und senkt das Sauerstoffgas zuführende, in einem Kork befestigte Rohr in das Gas, so daß der Kork den Tubulus schließt. Auch kann man in einer an dem Korke hängenden Schale chlorsaures Kali bis zur Sauerstoffgasentwicklung erhitzen, und es dann in das entzündete ölbildende Gas senken, wo es die Verbrennung mit einem schönen Licht unterhält, dessen Farbe sich durch Zusatz von salpetersaurem Natron, Strontian oder Kupferoxyd mannigfach abändern

läßt. KEMP (*J. Pharm.* 20, 413; *J. pr. Chem.* **3**, 44). — S. auch SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* **103**, 349.) — Einen Vorlesungsversuch zur Demonstration des Brennens von Luft in Leuchtgas s. HABERMANN, *Z. angew. Chem.* **1892**, 323.

Die Flamme von Sauerstoffgas in Wasserstoffgas ist grün, auch wenn beide Gase ganz rein sind; die von Sauerstoffgas in Sumpfgas ist gelb. Erstere Flamme ist viel größer, als letztere, weil 1 Maß Sauerstoffgas 2 Maße Wasserstoffgas braucht und nur $^1/_2$ Maß Sumpfgas. HESS (*Pogg.* **44**, 536; *J. pr. Chem.* **13**, 516).

Die Flamme ist kleiner, wenn Sauerstoffgas oder Stickoxydulgas, oder der Dampf der Untersalpetersäure (oder Chlorgas) in Wasserstoffgas tritt, als umgekehrt, WALDIE. [Nach dem (I, 21) Gesagten wäre das Gegenteil zu erwarten Es ist indessen aus der Abhandlung nicht zu ersehen, ob bei den Versuchen die verschiedene Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase berücksichtigt war; beim Kohlenoxyd, von dem bei gleichem Druck und gleicher Ausströmungsöffnung ein nur wenig größeres Volumen ausströmt als von Sauerstoff, war auch die Flamme des darin verbrennenden Sauerstoffs größer als die des Kohlenoxyds im Sauerstoff.] Die Flamme ist weit kleiner, wenn Sauerstoffgas in ölbildendes, als wenn es in Wasserstoffgas tritt; bei ölbildendem Gase ist die Flamme innen dunkel, hierauf folgt eine blendende Hülle, Platin schmelzend, hierauf nach außen eine dunkelgelbe Flamme, die sich nach oben verlängert, Ruß haltend, von welchem ein großer Teil unverbrannt bleibt. — Bläst man in kochenden Schwefel Sauerstoffgas, so entsteht eine gelbe Flamme, innen dunkel, außen und an der Spitze rot; Luft gibt eine kleinere Flamme, als Sauerstoffgas, welche innen dunkel, außen blau und an der Spitze rot ist. WALDIE (*Phil. Mag. J.* **13**, 86).

Auch die *Lötrohrflamme* gehört hierher; sofern hier die Luft in die Mitte des aufsteigenden brennbaren Dampfes geblasen wird. Da, wo der dunkle Kegel der eingeblasenen Luft in eine bläuliche Spitze endigt, und sich die ihn umgebende Verbrennungshülle auf einen Punkt konzentriert, ist die stärkste Hitze.

Ob die langsame oder rasche Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff, nachdem sie durch Temperaturerhöhung eingeleitet ist, fortdauert, wenn man aufhört, von außen Wärme zuzuführen, dieses hängt im allgemeinen davon ab, ob die Wärme, die ein Körper bei seiner Verbindung mit dem Sauerstoff in einer gegebenen Zeit entwickelt, der Wärmemenge gleichkommt, welche in derselben Zeit in die benachbarten Körper überströmt, und ob also der Körper auf der zum Verbrennen nötigen Temperatur bleibt; und im besonderen: 1. von der Differenz zwischen der Temperatur, bei der der Körper langsam oder rasch mit Sauerstoff verbindbar ist, und der äußeren; 2. von der Menge von Wärme, die er beim Verbrennen entwickelt; 3. von der Verdünnung oder Verdichtung des Sauerstoffgases; 4. von seiner verschieden starken Mengung mit fremdartigen, nicht zur Verbrennung beitragenden Gasarten, und 5. von der Gegenwart fester oder tropfbarflüssiger, Wärme ableitender Körper.

Zu 1. Eisen oder Diamant, die zum raschen Verbrennen der Weißglühhitze bedürfen, in der Luft bis zum Verbrennen erhitzt, verlöschen bei aufhörender Erhitzung von außen, während Schwefel und andere leicht entzündliche Körper zu brennen fortfahren.

Zu 2. Das Kohlenoxydgas, welches eben so leicht entzündlich ist, wie das Wasserstoffgas, zeigt eine rasche Verbrennung nur ungefähr bis zu 4facher Verdünnung, weil bei seinem Verbrennen weniger Wärme frei wird. H. DAVY. — [Da die bei der Verbrennung des Kohlenoxyds erzeugte Wärmemenge nur wenig geringer, seine Verbrennungstemperatur nach BUNSEN sogar etwas höher ist, als die des Wasserstoffs, so ist der Grund dieser Erscheinung wohl eher in der viel geringeren Fortpflanzungsgeschwindigkeit seiner Entzündung zu suchen.]

Zu 3. Durch eine gewisse Verdünnung wird die Unterhaltung der Verbrennung aufgehoben, weil die Verbindung und also auch die Wärmeentwicklung langsamer erfolgt. Knalluft (ein Gemenge von 2 Maßen Wasserstoffgas und 1 Maß Sauerstoffgas) verpufft bei 18facher Verdünnung nicht mehr durch den elektrischen Funken. H. DAVY. Wasserstoffgas, mit Luft im richtigen Verhältnisse gemengt, läßt sich bei 5 Zoll äußerem Druck nicht mehr entzünden. GROTTHUS. Wasserstoffgas, in Luft überströmend, zeigt das rasche Verbrennen bei 4facher Verdünnung der Luft mit größerer Flamme, als zuvor, verlischt jedoch bei 7—8facher Verdünnung; der brennende Dampf von Weingeist, Aether oder Wachs verlischt unter diesen Umständen bei 5—6facher Verdünnung; Hydrothiongas bei 7facher Verdünnung; Schwefel zeigt das rasche Verbrennen bis zu 15facher Verdünnung der Luft, Phosphor bis zu 60facher, während das leichtentzündliche Phosphorwasserstoffgas noch im vollkommensten Vakuum der Luftpumpe ein blitzähnliches Leuchten hervorbringt.

Aetherdampf, in 30fach verdünnter Luft, zeigt beim Eintauchen eines glühenden Eisens noch eine schwache Flamme. Das langsame Verbrennen an Platin zeigt Sumpfgas bis zur 4fachen, Kohlenoxyd bis zur 6fachen, Weingeist, Aether- und Wachsdampf bis zur 8fachen, ölerzeugendes Gas bis zur 10—11fachen, Wasserstoffgas bis zur 13fachen und Schwefeldampf bis zur 20fachen Verdünnung der Luft. — Durch Temperaturerhöhung wird die Grenze der Entzündlichkeit noch weiter hinausgerückt, so daß 18fach verdünnte Knalluft, bis zum Glühen erhitzt, beim Hindurchschlagen eines elektrischen Funkens einen Schein, wie von Verbrennung, entwickelt, H. Davy. Nach Grotthus wird umgekehrt die Verbrennlichkeit durch Erwärmung vermindert, sobald diese eine Ausdehnung bewirken kann, so daß z. B. ein in der Torricelli'schen Leere ausgedehntes Gemenge von Wasserstoffgas und Luft, welches bei gewöhnlicher Temperatur durch den elektrischen Funken noch entzündlich ist, durch Wärme noch weiter ausgedehnt, unentzündlich wird. Er nimmt daher, wenn freie Ausdehnung gestattet ist, an, die Wärme habe 1. ein Vermögen, den Körper auszudehnen, und dadurch minder entzündlich zu machen, und 2. ein Vermögen, seine Entzündung zu veranlassen. Die Ausdehnung befolge eine arithmetische, die Entzündlichkeitsvermehrung eine geometrische Progression, daher letztere bei einer gewissen Erhitzung, welche jedoch, wenn das Gasgemenge zuvor in der Torricelli'schen Lehre ausgedehnt war, eine sehr bedeutende sein wird, obsiegen müsse. — Dagegen entzündet sich nach H. Davy über Quecksilber befindliche Knalluft bei allmählichem Erhitzen, wodurch sie auf das 2,5fache ausgedehnt wird, durch die zuletzt eintretende Rotglühhitze; er nimmt bei Grotthus' Versuch Gegenwart von Wasser- oder Quecksilberdampf als Hindernis des Verbrennens an. — Die Schnelligkeit und Vollständigkeit der Verbrennung, sowie innerhalb gewisser Grenzen die dadurch erzeugte Hitze, werden bei mit Flamme verbrennenden Körpern durch Verdünnung der Luft nicht merklich geändert; die Lichtentwicklung dagegen nimmt gleichmäßig mit dem Druck, aber rascher als dieser, ab und bei größerem als atmosphärischem Druck zu, so daß blau brennende Flammen hell leuchtend werden (I, 19) und die matten Flammen kohlenstoffhaltiger Substanzen bei stark erhöhtem Druck sogar Ruß absetzen, was die helleren Flammen schon bei geringer Erhöhung des Druckes tun. Solche Substanzen, welche den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff in sich schließen, verbrennen dagegen um so langsamer, je geringer der Druck ist, Frankland. — Schießpulver und andere explosive Substanzen brennen im luftleeren Raum sehr langsam ab. Bianchi (*Compt. rend.* 55, 97; *J. B.* **1862**, 37), Abel (*Lond. R. Soc. Proc.* **13**, 204; *J. B.* **1866**, 859), Heeren (*Chem. Centr.* **1867**, 25; *J. B.* **1866**, 859).

Zu 4. Fremdartige beigemengte Gasarten, die nichts zum Verbrennen beitragen, nehmen einen Teil der durch die Verbrennung erzeugten Wärme auf, und bringen um so eher die Temperatur unter den Verbrennungspunkt herab, je größer ihre Menge, ihre Wärmekapazität und ihre Beweglichkeit. — In Sauerstoffgas brennen die Körper nicht nur weit lebhafter, als in der Luft, welche ungefähr nur 1 Maß Sauerstoffgas auf 4 Maß Stickgas enthält, sondern es verlöschen auch Eisen und Diamanten in der Luft, die im Sauerstoffgas zu brennen fortfahren. — In 4—5fach verdichteter Luft, die demnach 1 Maß Sauerstoffgas enthält, verbrennen wegen der Wärmeentziehung durch das Stickgas Lichte, Wasserstoffgas, Schwefel, Kohle und Eisen nicht lebhafter, als wenn nicht komprimierter Luft $^1/_5$ Maß Sauerstoffgas zugefügt wäre. — 1 Maß Knalluft ist nicht mehr durch den elektrischen Funken entzündlich, wenn ihm beigemengt ist: $^1/_2$ Maß ölerzeugendes Gas, oder $^5/_6$ Fluorsiliciumgas, oder 1 Maß Sumpfgas, oder 2 Maß Hydrothion-, oder Salzsäuregas, oder 8 Maß überschüssiges Wasserstoffgas, oder 9 Maß überschüssiges Sauerstoffgas, oder 11 Maß Stickoxydulgas; — und 5 Maß Wasserdampf heben noch nicht die Entzündlichkeit von 1 Maß Knallgaß auf. H. Davy. — Nach Humboldt u. Gay-Lussac (*Gilb.* **20**, 49) hört die Entzündlichkeit von 1 Maß Knalluft auf bei Zumengung von 5 Maß Sauerstoffgas, oder von 4.7 Maß Wasserstoffgas. — Nach Regnault u. Reiset (*Ann. Pharm.* **73**, 144) findet durch den elektrischen Funken noch vollständige Verpuffung statt, wenn das Volum des Sauerstoffs mehr als 0.1 von dem des Wasserstoffs beträgt. Der Wasserstoff wird noch vollständig verbrannt, wenn sein Volum 0.12 von dem des Sauerstoffs ist, gar nicht, wenn es nur 0.065 desselben beträgt; zwischen diesen Grenzen findet unvollständige Verbindung statt. Stickgas wirkt auf die Verbrennung von Knallgas ebenso wie überschüssiger Sauerstoff; in Kohlensäure verbrennt Knallgas vollständig, wenn es wenigstens 0.37 vom Volum der Kohlensäure, in atmosphärischer Luft, wenn es wenigstens 0.17 von dem der Luft beträgt. — Nach Bunsen (*Ann. Pharm.* **59**, 208) muß das Volum des Knallgases wenigstens 0.4 der atmosphärischen Luft betragen. — Sumpfgas ist nicht mehr durch den elektrischen Funken entzündlich, wenn es, statt mit 2 Maß Sauerstoffgas, die es zum Verbrennen nötig hat, mit 11 Maßen gemengt ist. H. Davy. — Das Steinkohlengas fährt in einem Gemenge von 1 Maß Sauerstoffgas mit 7 Maß Stickgas zu brennen fort, erlischt aber, wenn letzteres 8 Maß beträgt; es brennt in einem Gemenge von 1 Maß Sauerstoffgas mit 3, aber nicht mehr mit 4 Maß salzsaurem Gas; mit 2 $^1/_2$, aber nicht mehr mit 3 Maß kohlensaurem Gas; und mit 2, aber nicht mehr mit 2 $^1/_2$ Maß Fluorsiliciumgas. Je schwerer also das untätige Gas, desto weniger reicht hin, das Verbrennen zu hindern, weil sich das brennbare Gas im

schweren Gase schneller verteilt und damit abkühlt. WALDIE. — Ein Kerzenlicht verlischt in Luft, der $^1/_6$ Maß salzsaures Gas, oder $^1/_{10}$ Fluorsiliciumgas beigemengt ist. — Brennen Materien in einem eingeschlossenen Luftraume, so wird durch Verzehrung des Sauerstoffs und zum Teil durch Erzeugung gasförmiger Zersetzungsprodukte, wie Kohlensäure, schweflige Säure, das Verhältnis des Stickgases usw. vermehrt und dadurch Erlöschen bewirkt. In einem und demselben Luftraume erlischt zuerst ein Kerzenlicht, dann das Wasserstoffgas, dann der Schwefel, während das langsame Verbrennen des Phosphors auch bei der geringsten Menge von Sauerstoffgas fortwährt. H. DAVY. — Ueber Entzündlichkeit von Gasgemischen s. ferner unter Knallgas.

Zu 5. Feste brennende Körper erlöschen auf gutleitenden Unterlagen, z. B. glühende Kohlen auf größeren Metallmassen. — Ein Gemenge aus brennbaren Gasarten und Sauerstoffgas läßt sich in sehr engen Röhren nicht entzünden, weil ihre Wandungen zu rasch abkühlen (hierauf beruht das NEWMANN'sche Gebläse). Aus demselben Grunde verbreitet sich die Entzündung eines Gemenges von brennbarem Gas und gemeiner Luft häufig nicht durch die Löcher eines Metallgeflechts; doch erfolgt dieses um so eher, bei je niedrigerer Temperatur das Gas entzündlich ist, je mehr sich Hitze bei seinem Verbrennen entwickelt, je schneller es durch Stoß oder Luftzug durch die Löcher hindurchgetrieben wird, je weiter die Oeffnungen, je geringer die Masse und Wärmekapazität, und je höher die Temperatur des Gewebes. Bei einer gewissen höheren Temperatur gehen alle Flammen hindurch. — Auf dieser Undurchdringlichkeit der Metallgewebe für die Flamme des in den Steinkohlenwerken vorkommenden Sumpfgases beruht DAVY's *Sicherheitslampe* (*Ann. Phil.* 25, 454). — Die Flamme eines baumwollenen Fadens läßt sich schon durch einen in einiger Entfernung darübergehaltenen feinen Ring von Eisendraht oder einen dickeren von Glas auslöschen. H. DAVY. S. auch KRÖNIG (*Pogg.* **122**, 173; *J. B.* **1864**, 119).

Nach M. KEEVER (*Ann. Phil.* **26**, 344; *Schw.* **48**, 42) soll eine Wachs- oder Talgkerze im Dunkeln schneller verbrennen, als im Sonnenlicht, wiewohl in diesem die Temperatur viel höher ist. — Nach LE CONTE (*Sill. Am. J.* [2] **24**, 317; *J. B.* **1857**, 76) ist dies nicht der Fall.

Bewegung der Luft durch Blasen, Luftzug, Blasebalg beschleunigt die Verbrennung, und macht dadurch die Hitze intensiver, sofern sie dem brennenden Körper immer neue Anteile Luft zuführt.

Zu starke Bewegung der Luft kann brennende Körper auslöschen, teils durch Erkältung, wenn die Luft in größerer Menge hinzugeführt wird, als ihr Sauerstoff in der gegebenen Zeit vom brennbaren Körper aufgenommen werden kann, z. B. bei glühenden Kokes; teils dadurch, daß, z. B. beim Kerzenlichte, der brennende Dampf von seinem Quell getrennt wird, also seine Verbrennung nicht weiter fortpflanzen kann.

Feuerlöschende Substanzen wirken teils durch Abkühlung, wie Wasser, teils sofern sie die brennenden Körper bedecken, und dadurch den Zutritt der Luft erschweren, wie Salzlösungen, Lehmwasser usw.; teils dadurch, daß sie dieselben mit einer das Brennen nicht unterhaltenden Gas- oder Dampfschicht umgeben, wie Wasserdampf, Kohlensäure usw.

Durch die genauesten, zuerst von LAVOISIER angestellten Versuche ist ausgemacht, daß sich bei der Verbrennung das ganze Gewicht des Sauerstoffgases mit dem ganzen Gewicht des brennbaren Körpers vereinigt, daß also die durch Verbrennung entstehende Materie, der verbrannte Körper, genau so viel wiegt, wie verzehrtes Sauerstoffgas und verzehrter brennbarer Körper zusammen. *Antiphlogistische Verbrennungstheorie.* — Hierdurch ist die *phlogistische Lehre* STAHL's und seiner Nachfolger widerlegt, nach welcher angenommen wurde, jeder brennbare Körper bestehe aus einem wägbaren, eigentümlichen, allen Körpern gemeinschaftlichen Prinzip der Brennbarkeit, dem *Phlogiston* oder *Brennstoff* und einer sauren oder erdigen Substanz (z. B. der Phosphor aus Phlogiston und Phosphorsäure, das Blei aus Phlogiston und Bleierde, dem jetzigen Bleioxyd); beim Verbrennen entwickele sich das Phlogiston, und es bleibe diese Substanz in Gestalt des verbrannten Körpers zurück; erhitze man den verbrannten Körper mit Kohle, einem an Phlogiston sehr reichen Körper, so nehme der verbrannte Körper aus der Kohle wieder Phlogiston auf, und werde wieder in den vorigen brennbaren Körper verwandelt. Kurz, wo man jetzt annimmt, es trete zu einem Körper Sauerstoff, glaubte man sonst, er verliere Phlogiston; und wo nach der jetzigen Ansicht einem Körper Sauerstoff entzogen wird, hieß es sonst, er nehme Phlogiston auf. Wäre diese Lehre richtig, so müßte der nach dem Verbrennen bleibende Körper weniger wiegen, als der brennbare, was sich gerade umgekehrt verhält. — Nach der Entdeckung des Sauerstoffs suchte man durch folgende Hypothesen die phlogistische Theorie mit den neu erkannten Tatsachen in Einklang zu bringen:

1. GREN und WIEGLEB: Der brennbare Körper besteht aus dem nach dem Verbrennen zurückbleibenden Stoffe und einem negativ schweren Phlogiston; beim Verbrennen entweicht dieses und vereinigt sich mit dem Sauerstoffgas oder der dephlogistisierten Luft zu Stickgas oder phlogistisierter Luft von geringerem Gewicht und Volum.

2. Kirwan: Die brennbaren Körper bestehen aus einem Substrat und aus Phlogiston, welches einerlei ist mit brennbarer Luft (Wasserstoffgas); beim Verbrennen vereinigt sich das Phlogiston mit dem Sauerstoffgas, aus dem es das Feuer ausscheidet, zu Kohlensäure, bei höherer Temperatur zu Wasser; diese Produkte werden bald frei, bald vereinigen sie sich mit dem Substrate und stellen damit die verschiedenen verbrannten Körper dar.

3. van Mons: Die brennbaren Körper bestehen aus einem Substrat und aus Wasserstoff; der Wasserstoff vereinigt sich beim Verbrennen mit dem Sauerstoff zu Wasser, und dieses mit dem Substrat zu verbranntem Körper; der brennbare Körper ist also Substrat + Wasserstoff; der verbrannte: Substrat + Wasser, oder brennbarer Körper + Sauerstoff.

4. Scheele: Das Phlogiston der brennbaren Körper ist nur wenig gewichtig; das Sauerstoffgas oder die Feuerluft besteht aus einer wenig wiegenden salinischen Materie, aus Wasser und wenig Phlogiston. Beim Verbrennen vereinigt sich das Phlogiston der brennbaren Körper mit der salinischen Materie der Feuerluft in verschiedenen Verhältnissen zu Licht und Wärme, und das Wasser der Feuerluft tritt an das Substrat des brennbaren Körpers.

5. Richter: Das unwägbare Phlogiston der brennbaren Körper vereinigt sich mit der Flüssigkeitswärme des Sauerstoffgases zu Licht, während sich der wägbare Teil des Sauerstoffs mit dem wägbaren Teil des brennbaren Körpers vereinigt.

6. Göttling: Das Phlogiston ist nichts anderes als Licht; dieses bildet mit der im Sauerstoff enthaltenen Feuermaterie zum Teil Wärme.

Die bei der Verbrennung stattfindende Wärmeentwicklung hat man in verschiedener Weise zu erklären versucht: 1. Lavoisier leitete dieselbe von der Flüssigkeitswärme ab, die dem wägbaren Teile des Sauerstoffgases oder dem Sauerstoff Gasform erteile und bei der Verbindung desselben mit anderen Materien abgeschieden werde. — Da diese Erklärung indessen nur für einen kleinen Teil der Verbrennungswärme gelten konnte, so nahm man an: 2. die sich verbindenden einfachen Stoffe, und zwar entweder den Sauerstoff allein, Brugnatelli, oder der brennbare Körper allein, Wiegleb, oder die zündenden sowohl, wie die brennbaren Stoffe hielten, unabhängig von der in ihnen etwa enthaltenen Flüssigkeitswärme, eine andere große Menge noch inniger gebunden, welche bei der Vereinigung frei werde. — 3. Die elektrochemische Verbrennungstheorie nahm an, daß der Sauerstoff negative Elektrizität und der brennbare Körper positive, Berzelius, oder der Sauerstoff positive, der brennbare Körper negative Elektrizität gebunden halte, Gmelin, und daß bei der Verbrennung die beiden Elektrizitäten zu Wärme zusammentreten.

Nach der mechanischen Wärmetheorie beruhen die bei chemischen Verbindungen auftretenden Wärmeerscheinungen auf dem Unterschiede zwischen dem molekularen Kraftvorrate, der *Energie*, der unverbundenen Körper und der gebildeten Verbindung. Ist die Energie der letzteren geringer als die der Körper, aus denen die Verbindung zusammengesetzt ist, so erscheint der fehlende Teil, so weit er nicht zur Verrichtung innerer oder äußerer Arbeit (zur Ueberführung eines Bestandteils in Gasform oder zur Ausdehnung der Verbrennungsprodukte) verwandt wird, als Wärme.

Der Verbindungsakt des Sauerstoffs mit den übrigen Stoffen heißt die *Oxydation* (*Verbrennung*). Der Sauerstoff ist der *oxydierende* (*komburierende, zündende*), der mit ihm verbindbare Stoff der *oxydierbare* (*kombustible, brennbare*), die neue Verbindung der *oxydierte* (*verbrannte*) Körper. Die Trennung des Sauerstoffs von einem anderen Stoffe wird *Desoxydation, Reduktion* genannt.

Die Verbindung des Sauerstoffs mit den übrigen Stoffen geht nach folgenden Atomverhältnissen vor sich:

4 : 1	2 : 1	1 : 1	2 : 2	3 : 4	2 : 3
Ag^4O	H^2O	FeO	H^2O^2	Mn^3O^4	Fe^2O^3
1 : 2	2 : 4	2 : 5	1 : 3	2 : 7	1 : 4
CO^2	N^2O^4	P^2O^5	CrO^3	Mn^2O^7	OsO^4

Die Verbindungen der übrigen Elemente mit Sauerstoff werden Oxyde genannt. Die meisten Stoffe sind nach mehr als einem Verhältnis mit Sauerstoff verbindbar, sie bilden mehrere Oxyde. Je nach dem Atomverhältnisse in den Oxyden unterscheidet man Mono-, Sesqui-, Di-, Tri- und Tetr-Oxyde. Zur Bezeichnung niederer bzw. höherer Oxydationsstufen dienen auch die Ausdrücke Suboxyd und Oxydul bzw. Hyper- (Super-) Oxyd und Peroxyd (letzterer speziell für Derivate des Wasserstoffsuperoxydes).

Die Oxyde verhalten sich gegen Wasser zum Teil indifferent, zum Teil verbinden sie sich damit mehr oder minder heftig und bilden dann entweder Säuren (Sauerstoffsäuren) oder Basen.

Physiologisches Verhalten. Ueber die Bedeutung des Sauerstoffs für die vitale Bewegung des Protoplasmas s. Kühne, *Z. Biologie* **35**, (1897) 43; **36**, (1898) 425.

Nachweis und Bestimmung. Reiner gasförmiger Sauerstoff wird meist durch die Eigenschaft erkannt, einen glimmenden Holzspan zu entflammen. Der Nachweis des Sauerstoffs in Gasgemengen und des in Flüssigkeiten gelösten ist meist mit einer quantitativen Bestimmung desselben verbunden. S. hierüber die Handbücher der analytischen Chemie.

Eine ausführliche Darstellung der gebräuchlichen Methoden nebst ziemlich vollständigen Literaturangaben findet sich bei Classen, Ausgewählte Methoden der analyt. Chem. (Braunschweig 1903) Band II, p. 1—59.

Verwendung. Sauerstoff kommt in Stahlzylindern unter einem Druck von ca. 100 Atmosphären in den Handel. Die Flaschen besitzen Reduzierventile, die den Druck auf $^1/_4$ Atm. verringern, so daß das Gas der Flasche mittels eines Gummischlauches mit Quetschhahn oder dgl. bequem entnommen werden kann. Reiner Sauerstoff findet mannigfaltige Verwendung (s. B. Gerdes. *Z. f. compr. fl. Gase* **2**, (1898) 24):

a) für medizinische Zwecke, zu Inhalationen nach Vergiftungen durch Leuchtgas, Kohlenoxyd usw. und nach Narkosen;

b) zur Beleuchtung durch Kalk- oder Zirkonlicht (Leuchtgas- bzw. Knallgasgebläse);

c) im chemischen Laboratorium; bei der Verwendung des in Flaschen komprimierten Sauerstoffs zu organischen Elementaranalysen und kalorimetrischen Bestimmungen ist auf einen etwaigen Gehalt desselben an Wasserstoff (siehe elektrolytischer Sauerstoff) und Kohlenstoffverbindungen zu achten, welche infolge der Verbrennung von Staub, Schmieröl u. dgl. beim Komprimieren des Gases darin enthalten sein können. Siehe: Berthelot (*Compt. rend.* **135**, (1902) 821) und S. Thomas und van Leent (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 1236);

d) bei technischen Prozessen; zur Reinigung des Leuchtgases von Schwefelverbindungen (*Journ. f. Gasbel.* **32**, (1889) 1154); zur Beförderung des Bleichprozesses mit Chlorkalk, Thorne (*J. S. Chem. Ind.* **8**, 82—88, *C. B.* **1889**, I, 483). Sauerstoff dient ferner zur Erzeugung hoher Temperaturen in Gebläsen (Metallurgie). Als Sprengmittel wird ein Gemenge von flüssigem Sauerstoff mit oxydierbaren Substanzen (Schwefel, Holzkohle) empfohlen, *Patentbl.* **19**, (1898) 924.

Ueber Versuche mit komprimiertem Sauerstoff s. auch B. Schwalbe (*Z. physik.-chem. Unterr.* **9**, (1896) 57).

Autoxydation und Aktivierung des Sauerstoffs.

Schönbein, *Verhandl. naturf. Ges. Basel* I. (1857) 467; II. (1860) 113; IV. (1864) 3. — Eine übersichtliche Darstellung aller einschlägigen Arbeiten Schönbein's s. „C. F. Schönbein, **1799—1868**, II. Teil" von Kahlbaum u. Schaer, *6. Heft d. Monograph. d. Gesch. d. Chem.* (Leipzig 1901).

Hoppe-Seyler, *Z. physiol. Chem.* **1**, (1878) 396; **2**, (1879) 22; **5**, (1881) 244 (Baumann); **10**, (1886) 35. — *Ber.* **12**, (1879) 1551; **16**, (1883) 117, 1917; **22**, (1889) 2215.

Moritz Traube, *Ber.* **15**, (1882) 222, 659, 2421, 2434; **16**, (1883) 123, 1201; **18**, (1885) 1877, 1887, 1890, 1894; **22**, (1889) 1496, 1515, 3057; **26**, (1893) 1471.

Van t'Hoff u. seine Schüler, *Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 315 (Ewan), 411; Jorissen, *Ber.* **29**, (1896) 1707; *Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 34, 54; **23**, (1897) 667; *Ber.* **30**, (1897) 1951.

A. Bach, *Compt. rend.* **124**, (1897) 951; — *Monit. scient.* [4] **11**, II (1897) 484.

C. Engler u. Mitarbeiter, *Ber.* **30**, (1897) 1669; **31**, (1898) 3046, 3055; **33**, (1900) 1090, 1097, 1109; **34**, (1901) 2933; **36**, (1903) 2642; **37**, (1904) 49, 3268 u. 3274. — *Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 1. —

Zusammenfassende Darstellungen über diesen Gegenstand s. Bodländer, Ueber langsame Verbrennung, Sammlung Ahrens 3. Bd. 385. — E. Baur, *Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 53. — R. Ihle, *Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 114. — W. Ostwald, *Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 248. — F. Haber, *Z. phys. Chem.* **34**, (1900) 513; **35**, (1900) 81, 608; *Z. Elektrochem.* **7**, (1900) 441. — W. Manchot, *A.* **325**, (1902) 93. — W. P. Jorissen, *Chemisch Weekblad* **1**, 789, 801, 817 (1904).

Weitere Literaturangaben s. im Text und unter „Ozon" und „Wasserstoffsuperoxyd".

Körper, die schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Stehen an der Luft Sauerstoff aufnehmen, nennt man *autoxydable* Körper (M. Traube), den Vorgang dabei bezeichnet man als *Autoxydation.* Bei der Autoxydation einer Substanz werden häufig auch solche gleichzeitig anwesende Körper energisch oxydiert, die für sich allein gegen freien, gasförmigen Sauerstoff

beständig sind, oder es werden Wasserstoffsuperoxyd resp. Derivate desselben oder Ozon gebildet, lauter Stoffe, die ein höheres Oxydationsvermögen besitzen als gewöhnlicher Sauerstoff. Da bei diesen Erscheinungen offenbar ein Teil des gewöhnlichen inaktiven Sauerstoffs auf Kosten der Autoxydation eine erhöhte Reaktionsfähigkeit erworben hat, spricht man von einer *„Aktivierung“ des Sauerstoffs bei Autoxydationen.*

So wird z. B. bei der Oxydation des Palladiumwasserstoffes an feuchter Luft gleichzeitig anwesende Indigolösung durch Oxydation entfärbt, neutrale Jodkaliumlösung unter Jodabscheidung zersetzt, Ammoniak zu salpetriger Säure, Benzol, zu Phenol, Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydiert usw. (Hoppe-Seyler, Baumann). Bei der Einwirkung von Luft auf met. Kupfer bei Gegenwart von wässerigem Alkali wird Ozon (?) und Wasserstoffsuperoxyd gebildet. Kappel, *Arch. Pharm.* [3] **20**, (1882) 574. — Bei der Oxydation von Natriumsulfitlösung durch den Luftsauerstoff wird gleichzeitig anwesendes Natriumarsenit zu Arsenat oxydiert. Jorissen. — Wenn man in eine Suspension von Nickelhydrooxydul, die man erhält, indem man 40 ccm Nickelsulfatlösung (40 g im Liter) mit 50 ccm Sodalösung (1 : 10) und 2 l Wasser versetzt, Luft einbläst und während des Einblasens 5 ccm ca. $^1/_{10}$ n-Natriumsulfitlösung zusetzt, so färbt sich die ganze Flüssigkeit in weniger als 1 Minute tintenschwarz unter Bildung von Nickelsesquioxyd. Haber (*Z. physik. Chem.* **35**, (1900) 84. — Wasserstoffsuperoxyd bzw. Peroxyde bilden sich bei der Autoxydation von naszierendem Wasserstoff, Phosphor, Natrium, Kalium. Zink, Eisen, Blei; ferner aller Arten von organischen Verbindungen wie Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol, Glycerin; Form-, Acet-, Benzaldehyd, Glucose; Essig-, Oxal-, Weinsäure; Aethyl-, Acetyloxyd; Phenol, Resorcin, Brenzcatechin, Tannin. Pyrogallol; Dimethyl-, Diäthylanilin, Phenylhydrazin, Formamid, Acetamid, Terpentinöl, Zimmtöl; Benzol, Petroleumäther, Chininsulfat, Morphinacetat, Brucin, Strychnin. Schönbein, Bach. — Bei der Autoxydation des Phosphors an feuchter Luft bildet sich Ozon (s. dort) und Wasserstoffsuperoxyd (Literatur s. S. 34 und 35).

Das Bemerkenswerteste bei allen diesen Erscheinungen ist die Tatsache, daß von dem aus der Luft absorbierten Sauerstoff stets *die Hälfte* von dem autoxydabeln Körper — dem „Autoxydator“ Engler's — aufgenommen wird, während die andere Hälfte aktiviert bzw. von dem Körper aufgenommen wird, der durch die Vermittlung des Autoxydators oxydiert wird, und den Engler als „Akzeptor“ bezeichnet.

Diese Tatsache ist durch zahlreiche Beobachtungen sicher gestellt. Schon Schönbein beobachtete, daß bei der Autoxydation des Bleies in verdünnter Schwefelsäure für jedes Molekül Bleisulfat ein Molekül Wasserstoffsuperoxyd entsteht (*Verhandl. naturf. Ges. Basel* **4**, (1864) 3; *J. prakt. Chem.* **93**, (1864) 24). — M. Traube (*Ber.* **26**, (1893) 1471) wies nach, daß bei der Einwirkung von Wasser und Sauerstoff auf Zink Wasserstoffsuperoxyd quantitativ gebildet wird, nach der Gleichung: $Zn + 2H_2O + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2$. In diesem wie in allen folgenden Fällen lassen sich quantitative Ausbeuten an Wasserstoffsuperoxyd (oder anderen Peroxyden) nur dann erzielen, wenn das gebildete Superoxyd dem Reaktionsgemisch sofort entzogen wird, z. B. durch Calcium- oder Baryumhydroxyd. Anderenfalls wird es von dem reduzierenden Körper, hier Zink, zerstört nach: $Zn + H_2O_2 = Zn(OH)_2$. Aus diesem Grunde wird auch die Peroxydbildung gewöhnlich gar nicht wahrgenommen. — Die Verteilung des aufgenommenen Luftsauerstoffs zwischen Autoxydator und Akzeptor in dem Verhältnis 1 : 1 wiesen ferner nach: van t'Hoff für die Autoxydation des Phosphors, Jorissen, Engler und Mitarbeiter für die von Triäthylphosphin, Propion- und Benzaldehyd, Natriumsulfit, Terpentinöl, Hexylen, Dimethylfulven, Methyläthylfulven, Cerosalzen u. a., Manchot (*Habilitationsschrift*, Göttingen **1899**; *A.* **314**, (1901) 177; **316**, (1901) 318, 331) für die freiwillige Oxydation des Oxanthranols, Dihydrophenanthrenchinons usw., des Indigweißes und Hydrazobenzols. Ueber die jeweilige Ausführung der Versuche muß auf die Originale verwiesen werden. Siehe ferner noch: L. Meyer (*Ber.* **20** (1887) 3058); Manchot (u. Mitarbeiter) (*Ber.* **33**, (1900) 1742; *Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 397, 420; *A.* **325**, (1903) 105, 125); L. Wöhler (*Ber.* **36**, (1903) 3475).

Das abweichende Sauerstoffverhältnis, das E. Baur (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1901) 251; *Ber.* **36**, (1903) 3038; **37**, (1904) 795) bei der Autoxydation der Cerosalze beobachtete, konnte Engler nicht bestätigt finden (*Ber.* **37**, (1904) 3268).

Zur Erklärung der Autoxydationserscheinungen wurden zahlreiche Theorien aufgestellt. Schönbein (l. c.) war der Ansicht, daß jeder Körper, der sich mit Sauerstoff vereinigt, dieses Gas vorher allemal in zwei Modifikationen umwandelt, zur Hälfte in das überaus aktive Ozon, zur anderen Hälfte in das mehr passive Autozon. Mit dem ersteren verbindet sich der oxydable Körper meist sofort selbst, während das letztere bei Gegenwart von Wasser an dieses tritt und Wasserstoffsuperoxyd bildet (s. unter Ozon und Autozon). Vgl. hiermit Brodie (*Phil. Trans. R. S. London* **1850**, II 759); Clausius (*Pogg. Ann.* **103**, (1858) 644; **121**,

(1864) 250, 330); Loew (*Zeitschr. f. Chemie* **13**, (N. F. 6) (1870) 609; Fudakowski (*Ber.* **6** (1873) 106); Schaer (*Ber.* **6**, (1873) 406; **9**, (1876) 1068).

Hoppe-Seyler und Baumann (l. c.) vertraten die Ansicht, daß bei Autoxydationen naszierender Wasserstoff das Sauerstoffmolekül spalte und sich dabei nur ein Atom aneigne, während das andere als aktiver Sauerstoff energische Oxydationen veranlasse. M. Traube widersprach einer Spaltung des Sauerstoffmoleküls; gestützt auf seine eigenen Versuche und auf die von Baker und Dixon (s. S. 17) über den Einfluß des Wassers auf die Verbrennung, nahm er bei Oxydationen eine Spaltung der anwesenden Wassermoleküle an, derart, daß die OH-Gruppen sich mit der autoxydabeln Substanz, die H-Atome mit *ganzen* Sauerstoffmolekülen zu Wasserstoffsuperoxyd vereinigen, nach:

$$Zn + \begin{matrix}OHH\\OHH\end{matrix} + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2.$$

Traube's Theorie vermag zwar eine Erklärung für die sog. „nassen" Autoxydationen zu geben, versagt aber bei denen, die unter Ausschluß von Wasser vor sich gehen.

Van t'Hoff (l. c.) nimmt an, daß bei Autoxydationen nicht der Sauerstoff als solcher wirksam ist; daß vielmehr die Sauerstoffmoleküle stets zu einem geringen Teile in zwei elektrisch polare Atome — Ionen — zerfallen sind, und daß diese die Oxydationserscheinungen veranlassen, indem sie sich zur einen Hälfte an den Autoxydator, zur anderen an den Akzeptor anlagern.

Am besten scheint den Tatsachen die Bach-Engler'sche *Superoxydtheorie* zu entsprechen. Nach dieser Theorie werden bei Autoxydationen von dem Autoxydator nicht einzelne Sauerstoffatome, sondern ganze Sauerstoffmoleküle unter Bildung einer superoxydartigen Verbindung aufgenommen. Dieses Superoxyd gibt von dem aufgenommenen Sauerstoff die Hälfte, also 1 Atom, leicht ab und zwar entweder an den noch unveränderten Autoxydator, oder, wenn ein Stoff zugegen ist, der noch leichter von dem Superoxyd angegriffen wird (Akzeptor), an diesen. In letzterem Falle wird natürlich gerade doppelt so viel Sauerstoff aus der Luft aufgenommen als im ersteren. [Vgl. hiermit Baeger u. Villiger's Theorie der Oxydation des Benzaldehyds zu Benzoësäure (*Ber.* **33**, (1900) 1569).] Bei Gegenwart von Wasser bildet sich aus dem primären Superoxyd durch Umsetzung Wasserstoffsuperoxyd. Weiteres siehe im Original. Nach Engler-Bach ist also „aktivierter" Sauerstoff nicht Sauerstoff in Gestalt freier Atome, sondern chemisch gebundener, aber leicht abspaltbarer Sauerstoff.

Wie bei den langsamen Oxydationen (Autoxydationen) muß nach den genannten Autoren auch bei raschen Verbrennungen intermediär stets ein Superoxyd als primäres Produkt angenommen werden, das allerdings meist unserer Wahrnehmung entgeht. Doch konnte Traube (*Ber.* **26**, (1893) 1471) bei der Verbrennung von Wasserstoff, Bach (l. c.) bei der von Kohlenoxyd Wasserstoffsuperoxyd nachweisen; ferner lassen sich Superoxyde in den Verbrennungsprodukten von Natrium, Kalium und Magnesium nachweisen. Erdmann u. Köthner (*Ann.* **294**, (1897) 63) zeigten, daß die Verbrennung von Rubidium in trockenem Sauerstoff quantitativ Rubidiumsuperoxyd liefert. — Versuche zur Demonstration der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und anderer Superoxyde als Produkten der direkten Oxydation s. Engler (*Ber.* **33**, (1900) 1109).

II. Ozon.

Schönbein, *Pogg.* **50**, 616. — **59**, 240. — *Ergänzungsb.* 2, 224. — **63**, 520. — **65**, 69, 161, 173, 190, 196. — *Ueber die langsame Verbrennung der Körper in atmosph. Luft. Basel* **1845**. — *J. pr. Chem.* **34**, 492. — *Pogg.* **66**, 291; **67**, 78, 225, 240. — **68**, 42. — **71**, 517. — **72**, 450; *J. pr. Chem.* **42**, 383; *J. B.* 1847/48, 329. — *Pogg.* **75**, 361. — *Mémoire sur l'ozone. Bâle* **1849**; *Ann. Pharm.* 72, 222; *J. B.* **1849**, 221. — *Pogg.* 78, 162; *J. B.* **1849**, 222. — *J. pr. Chem.* **51**, 321; *J. B.* **1850**, 251. — *J. pr. Chem.* **52**, 135, 183; *J. B.* **1851**, 297. — *J. pr. Chem.* **53**, 65; *J. B.* **1851**, 298. — *J. pr. Chem.* **53**, 248, 501; *J. B.* **1851**, 299. — *J. pr. Chem.* **54**, 7, 65; *J. B.* **1851**, 298. — *J. pr. Chem.* **55**, 1; *J. B.* **1852**, 299. — *J. pr. Chem.* **55**, 129; *J. B.* **1852**, 301. — *J. pr. Chem.* **56**, 343; *J. B.* **1852**, 303. — *Wien. Akad. Ber.* **11**, 464; *J. pr. Chem.* **61**, 193; *J. B.* **1853**, 312. — *Ann. Pharm.* **89**, 257; *J. B.* **1854**, 287. — *J. pr. Chem.* **65**, 96; *J. B.* **1855**, 267. — *J. pr. Chem.* **66**, 272; *J. B.* **1855**, 267, 291. — *Phil. Mag.* [4] **11**, 137; *J. pr. Chem.* **67**, 496; *J. B.* **1856**, 265. — *Pogg.* **100**, 1; *J. B.* **1857**, 62. — *Ann. Pharm.* **102**, 129; *J. B.* **1857**, 81. — *J. pr. Chem.* **75**, 73; *J. B.* **1858**, 54. — *J. pr. Chem.* **75**, 101; *J. B.* **1858**, 55. — *J. pr. Chem.* **77**, 257; *J. B.* **1859**, 60. — *J. pr. Chem.* **79**, 65; *J. B.* **1859**, 63. — *J. pr. Chem.* **80**, 257; *J. B.* **1860**, 54. — *J. pr. Chem.* **81**, 1; *J. B.* **1860**, 55. — *J. pr. Chem.* **81**, 257; *J. B.* **1860**, 56. — *Phil. Mag.* [4] **21**, 88; *J. pr. Chem.* **83**, 95; *J. B.* **1860**, 58. — *J. pr. Chem.* **83**, 86. — **84**, 406; *J. B.* **1861**, 96, 98. — *J. pr. Chem.* **84**, 193; *J. B.* **1861**, 154. — *J. pr. Chem.* **86**, 65; *J. B.*

1862, 41, 48. — *J. pr. Chem.* **89**, 7; *J. B.* **1863**, 143, 842. — *J. pr. Chem.* **89**, 323; *J. B.* **1863**, 577. — *J. pr. Chem.* **93**, 24; *J. B.* **1864**, 121, 170. — *J. pr. Chem.* **95**, 385; *J. B.* **1865**. 423. — *J. pr. Chem.* **95**, 469; *J. B.* **1865**, 121. — *J. pr. Chem.* **98**, 257, 280; *J. B.* **1866**, 101. — *J. pr. Chem.* **99**, 11; *J. B.* **1866**, 102. — *J. pr. Chem.* **100**, 469; *J. B.* **1867**, 133. — *J. pr. Chem.* **101**, 321; *J. B.* **1867**, 180. — *J. pr. Chem.* **102**, 145; *J. B.* **1867**, 132. — *J. pr. Chem.* **105**, 198. — *N. Repert. Pharm.* **18**, 356.

Houzeau, *Compt. rend.* **40**, 947; *J. pr. Chem.* **65**, 499; *J. B.* **1855**, 286. — *Compt. rend.* **43**, 34; *J. pr. Chem.* **70**, 340; *Pogg.* **99**, 165; *J. B.* **1856**, 264. — *Compt. rend.* **45**, 873; *J. B.* **1857**, 80. — *Compt. rend.* **46**, 89; *J. pr. Chem.* **75**, 110; *J. B.* **1858**, 61. — *Compt. rend.* **50**, 829; *J. pr. Chem.* **81**, 117; *J. B.* **1860**, 54. — *Ann. Chim. Phys.* [3] **62**, 129; *J. B.* **1861**, 96. — *Compt. rend.* 52, 809, 1021; *J. B.* **1861**, 164. — *Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, 466; *J. B.* **1863**, 140. — *Compt. rend.* **58**, 798; *Chem. Centr.* **1864**, 1007; *J. B.* **1864**, 123. — *Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, 84; *J. B.* **1865**, 122. — *Compt. rend.* **60**, 788; *J. B.* **1865**, 151. — *Compt. rend.* **61**, 1113; *Chem. Centr.* **1866**, 221; *J. B.* 1865, 122. — *Compt. rend.* **62**, 426; *J. B.* **1866**, 144. — *Compt. rend.* **66**, 314, 491; *Chem. Cent.* **1868**, 316. — *Ann. Chim. Phys.* [4] 27, (1872) 5. — *Compt. rend.* **70**, (1870) 369, 1286, **74**, (1872) 242, 256, 712.

Andrews, *Chem. Gaz.* **1855**, 339; *Ann. Pharm.* **97**, 371; *J. B.* **1855**, 288. — *Lond. R. Soc. Proc.* **16**, 63; *Ann. Pharm. Suppl.* **6**, 125; *J. B.* **1867**, 179. — *Pogg.* **152**, (1874) 311.

Andrews u. Tait, *Lond. R. Soc. Proc.* **8**, 498; *Ann. Pharm.* **104**, 128; *J. B.* 1857, 78. — *Lond. R. Soc. Proc.* **9**, 606; *Ann. Pharm.* **112**, 185; *J. B.* **1859**, 64. — *Chem. News* **1**, 232; *Zeitschr. Chem.* **3**, 372; *J. B.* **1860**, 59. — *Phil. Trans.* **1860**, 113; *Pogg.* **112**, 249; *J. B.* **1861**, 99.

v. Babo, *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 265; *J. B.* **1863**, 131.

v. Babo u. Claus, *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 297; *J. B.* **1863**, 137. — *Ann. Pharm.* **140**, 348; *J. B.* **1866**, 98.

Soret, *Compt. rend.* **39**, 504; *J. B.* **1854**, 256. — *Compt. rend.* **56**, 390; *Ann. Pharm.* **127**, 38; *J. B.* **1863**, 135. — *Compt. rend.* 57, 604; *Ann. Pharm.* **130**, 95; *J. B.* **1863**, 138. — *Ann. Chim. Phys.* [4] 7, 113; *Chem. Centr.* **1866**, 33; *J. B.* **1865**, 120. — *Ann. Chim. Phys.* [4] **13**, 257; *Ann. Pharm. Suppl.* **5**, 148; *J. B.* **1867**, 128.

Hautefeuille u. Chappuis, *Compt. rend.* **91**, (1880) 228, 522, 762, 815; **94**, (1882) 646, 858, 1249.

Zusammenfassende Darstellungen bzw. Literaturangaben s. ferner bei Engler. *Historisch-kritische Studien über das Ozon. Leopoldina*, Heft **15** u. **16**, *Halle* 1879—80. — Leeds, *Chem. N.* **50** (1884) 215. — Kahlbaum u. Schaer, *Monographien aus der Geschichte der Chemie*, Heft IV u. VI „Christian Friedrich Schönbein". *Leipzig* 1900 u. 1901.

Chemisch aktiver (*oxylisierter*, *polarisierter*, *elektrisierter*, *negativ-aktiver*) *Sauerstoff*.

Geschichte. Schönbein fand 1840, daß der eigentümliche Geruch, welcher bei der Elektrolyse des Wassers auftritt, dem dabei entwickelten Sauerstoff zukomme und daß dieser Sauerstoff stärker oxydierende Eigenschaften besitze, als der gewöhnliche Sauerstoff und darin eingetauchtes Platin oder Gold negativ elektrisch gegen ein Stück des gleichen nicht eingetauchten Metalles zu machen vermöge. Diese letztere Eigenschaft und denselben Geruch bemerkte er auch an der die Spitze des Konduktors einer in Tätigkeit begriffenen Elektrisiermaschine umgebenden Luft. Er nannte dieses riechende Prinzip Ozon, und fand später, daß es auch bei langsamen Verbrennungen, besonders des Phosphors, sich bilde, so wie, daß es häufig in geringer Menge in der atmosphärischen Luft vorhanden sei. Daß der Sauerstoff beim Durchschlagen elektrischer Funken einen eigentümlichen Geruch und stärker oxydierende Eigenschaft annehme, hatte schon 1785 van Marum beobachtet. Cahours (*Compt. rend.* **70**, 369). — Marignac u. Delarive erkannten das Ozon als eine Modifikation des Sauerstoffs. Tait u. Andrews beobachteten zuerst, daß bei der Ozonisierung des Sauerstoffs eine Volumverminderung desselben stattfinde. v. Babo u. Claus und Soret untersuchten dies Verhalten und die Vorgänge bei der Oxydation durch Ozon näher, und letzterer ermittelte das spez. Gewicht des Ozons.

Vorkommen. 1. In der Luft. Schönbein. Da auf das Vorhandensein des Ozons in der Atmosphäre früher hauptsächlich nur aus der Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers (in sehr verdünntem, mit Jodkalium versetztem Stärkekleister getränkten und getrockneten Papiers) geschlossen war, welches Schönbein auch als Maß für den Ozongehalt der Luft vorgeschlagen hatte, indem die mehr oder minder tiefe Bläuung die relative Menge des Ozons erkennen lassen sollte, so ist die Anwesenheit des Ozons vielfach bezweifelt worden. Nach Fischer (*Pogg.* **66**, 168) wird mit Säure benetztes Jodkaliumstärkepapier auch durch den gewöhnlichen Sauerstoff der Luft gebläut. Cloez (*Compt. rend.* **43**, 38; *J. B.* **1856**, 267) hob hervor, daß die Gegenwart von Dämpfen salpetriger und Salpetersäure, oder ätherischer Oele, in feuchter Luft auch das Licht, die Bläuung des Reagenzpapieres veranlassen könne; desgleichen Campani (*Cimento* **4**, 112; *J. B.* **1856**, 267), Heldt (*Chem.

Centr. **1862**, 695, 886; *J. B.* **1862**, 36), Begemann (*Arch. Pharm.* **113**, 1; *J. B.* **1863**, 140), Houzeau, Huizinga (*J. pr. Chem.* **102**, 193; *J. B.* **1867**, 179). Auch die Bräunung des von Schönbein vorgeschlagenen, mit Manganoxydullösung getränkten Papiers ist nach Houzeau kein sicheres Zeichen für die Gegenwart von Ozon. Böttger (*J. pr. Chem.* **95**, 311; *J. B.* **1865**, 123) empfahl mit Thalliumoxydullösung getränktes Papier zum Nachweis und Messen des Ozons, da es durch dieses, aber nicht durch salpetrige Säure gebräunt werde; nach Schönbein ist es zwar weniger empfindlich, aber zuverlässiger als das Jodkaliumstärkepapier, wenigstens wenn durch Prüfung mit Bleipapier die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff nachgewiesen ist; das ozonhaltiger Luft ausgesetzte Thalliumpapier bläut Guajaktinktur und Jodkaliumkleister noch ehe es gebräunt erscheint; auch Huizinga hält dieses Papier, wie auch Manganoxydulpapier für zuverlässige Prüfungsmittel; aber nach Lamy (*Bull. soc. chim.* [2] **11**, 210) bräunt sich das Thalliumpapier auch in ozonfreier Luft und zeigt daher nur dann mit Sicherheit Ozon an, wenn gleichzeitig Guajaktinktur gebläut wird, als Maß dafür kann es wegen ungleichmäßiger Empfindlichkeit überhaupt nicht dienen. Fremy (*Compt. rend.* **61**, 939; *J. B.* **1865**, 122) betrachtet die Bildung von Silberhyperoxyd beim Ueberströmen der feuchten Luft über reines Silberblech als das einzig sichere Zeichen für die Gegenwart von Ozon; er konnte diese Reaktion mit atmosphärischer Luft nie erhalten. Auch Weltzien hält das Vorkommen des Ozons in der Luft für zweifelhaft und nur die Silberreaktion für maßgebend. Nach Houzeau ist dieselbe indessen nicht empfindlich genug; er konnte damit allerdings in der Luft kein Ozon nachweisen, aber auch nicht in einem künstlichen Gemisch, welches etwa 10 mg Ozon in 50 l enthielt. Er weist den Ozongehalt der Luft nach durch die Bläuung, welche es auf zur Hälfte in Jodkaliumlösung getränktem weinroten Lakmuspapier infolge von Kaliausscheidung hervorbringt, wobei ein etwaiger Säure- oder Ammoniakgehalt der Luft durch Farbenänderung der nicht getränkten Hälfte angezeigt werden würde, und mißt denselben, indem er die durch Kali und Schwefelsäure von Säure und Ammoniak befreite Luft durch mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure versetzte Jodkaliumlösung leitet und in letzterer nach Verjagung des ausgeschiedenen Jods durch Erhitzen die nicht durch das gleichzeitig ausgeschiedenen Jods durch Erhitzen die nicht durch das gleichzeitig ausgeschiedene Kali neutralisierte freie Säure titriert. Cloez (*Compt. rend.* 52, 527; *J. B.* **1861**, 163) hält Houzeau's Ozonreaktion für unsicher, da eine geringe Menge von salpetriger Säure in der Luft dem Jodkalium ebenfalls alkalische Reaktion erteilt, was Fremy (*Compt. rend.* **70**, 61) bestätigt. Houzeau fand jedoch in Luft, welche Jodkaliumlakmuspapier stark bläute, keine salpetrige Säure und auch kein Wasserstoffhyperoxyd, welches die gleiche Wirkung hätte hervorbringen können, und schließt daraus, daß sie Ozon enthalten habe. — Luft, welche Jodkaliumstärke bläute, zeigt nach dem Ueberleiten über Manganhyperoxyd oder nach dem Erhitzen auf 260° diese Reaktion nicht mehr, während mit Chlor oder Salpetersäuredampf versetzte Luft auch nach dem Erhitzen noch die Bläuung hervorruft. Der das Jodkalium zersetzende Körper in der Atmosphäre ist also als Ozon zu betrachten. Andrews. — Der Ozongehalt der Asmosphäre ist immer sehr gering; Pless u. Pierre (*Wien. Akad. Ber.* 22, 211; *J. B.* **1857**, 79) fanden durch Titrieren des auf Jodkaliumpapier ausgeschiedenen Jods in 255 l Luft 0.02 mg Ozon (d. h. wirksam auftretenden Sauerstoff, vgl. S. 42 u. 49); Zenger (*Wien. Akad. Ber.* **24**, 78) durch Schätzung der in verdünnter, mit Stärkelösung versetzter Jodwasserstoffsäure erzeugten Färbung in 100 l von 0.002 bis 0,01 mg. Nach Houzeau, Berigny (*Compt. rend.* **60**, 903), Böckel (*Ann. Chim. Phys.* [3] **6**, 235) ist der Ozongehalt der Luft im Frühling am größten. Ersterer fand die Landluft häufiger ozonhaltig, als die Luft von Paris. —

Aus den Reaktionen auf Jodkaliumstärke- und Thalliumpapier schließt von Gorup-Besanez (*A.* **161**, (1872) 232) auf einen Ozongehalt der Luft in der Nähe von Gradierhäusern. — Bellucci (*Ber.* 8, (1875) 905) hat in nächster Nähe der Wasserfälle von Termi und bei dem von Trollhättan in Schweden einen starken Ozongehalt der Luft beobachtet. — Nach de Thierry (*Compt. rend.* **124**, (1897) 460) scheint der Ozongehalt der Luft mit der Höhe zu wachsen. Er fand (nach der Methode von Albert-Lévy) in Chamonix (1050 m) 3.5 mg und auf den Grands-Mulets (3020 m) 9.4 mg Ozon in 100 cbm Luft. — Alle Angaben über den Ozongehalt der Luft und die Höhe desselben (s. Houzeau, *Compt. rend.* 74, (1872) 712; Schelenz, *Arch. Pharm.* [3] 27, (1889) 224; Peyrou, *Compt. rend.* **119**, (1894) 1206) die auf Grund der Beobachtungen an ozonometrischen Papieren gemacht sind, verdienen wenig Zutrauen, da Schöne (*Ber.* **13**, (1880) 1503, 1508) zeigte, daß Wasserstoffsuperoxyd, welches nach zahlreichen Angaben in der Luft vorhanden ist, die gleichen Reaktionen bewirkt. Das einzige Reagens, mit dem man Ozon sicher nachweisen kann, metallisches Silber, wird (bei Abwesenheit von Schwefelverbindungen) an feuchter Luft auch nach Wochen nicht geschwärzt. — Ilosvay de Nagy-Ilosva (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 2, (1889) 360, 377) glaubt nicht an einen ständigen Ozongehalt der Luft, da die zahlreichen mikroskopischen, oxydationsfähigen Mikroorganismen und die salpetrige Säure etwa entstandenes Ozon sofort zerstören müßten. Nach ihm beziehen sich die meteorologischen Beobachtungen, die man auf Ozon beziehen wollte, auf die salpetrige Säure. — Auf Grund

spektroskopischer Beobachtungen (s. S. 39) schloß HARTLEY (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 57, 111), daß das Ozon ein regelmäßiger Bestandteil der oberen Atmosphäre ist und dort in größerer Menge als tiefer unten vorkommt. — SCHÖNE (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 333; 7, (1894) 49) fand, ebenfalls auf spektroskopischem Wege, daß die niederen Luftschichten morgens weniger Ozon enthalten als abends. Das Maximum des Ozongehaltes entfällt auf Februar und März, das Minimum auf Juli. Während des Gewitters und starker Regengüsse zeigte das Spektroskop nie die Anwesenheit von Ozon. — [Nach den neuesten Beobachtungen von LENARD (s. S. 33) muß man annehmen, daß in den oberen Luftschichten durch die ultraviolette Strahlung der Sonne Ozon gebildet wird, das dann in den tieferen Regionen durch oxydable Substanzen zerstört wird.]

2. Der blaue Flußspath von Wölsendorf enthält bis 0.02 % Ozon; der von Joachimsthal hat noch stärkeren Ozongeruch; durch Erhitzen auf 300° werden die Eigenschaften solchen Flußspats nicht verändert; SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Ber.* **41**, 725; *J. B.* **1860**, 58). — Er enthält Antozon. SCHÖNBEIN. — Er enthält kein Ozon. HOUZEAU (*Bull. soc. chim.* [2] 2, 14). — Er enthält nicht Ozon, sondern unterchlorigsauren Kalk und unterchlorige Säure als Einschluß zwischen den Kristallflächen. SCHAFHÄUTL (*Ann. Pharm.* **46**, 344; *J. pr. Chem.* **76**, 129; *J. B.* **1858**, 739).

Der von den Pflanzen entwickelte Sauerstoff ist nach BELLUCCI (*Ber.* 5, (1872) 289) ozonfrei.

Bildung und Darstellung. Es ist bisher noch nicht gelungen, ganz reines Ozon darzustellen. Man erhält ozonhaltigen Sauerstoff (bzw. Luft):

1. Durch Einwirkung von Elektrizität auf atmosphärische Luft, SCHÖNBEIN, oder reinen Sauerstoff, FISCHER (*Berl. Jahrb. f. wissensch. Kritik,* 1844), DELARIVE u. MARIGNAC (*Compt. rend.* **20**, 1291) und andere. — Man läßt die negativ oder positiv elektrischen Funken einer Reibungselektrisiermaschine, SCHÖNBEIN, oder eines RUHMKORFF'schen Apparates, FREMY u. BECQUEREL, durch das Gas schlagen. — Die Elektrizität wirkt auch durch Induktion; in eine Glasröhre eingeschmolzener trockener Sauerstoff wird ozonisiert, wenn man elektrische Funken längs der äußeren Wandung überschlagen läßt. Beim Elektrisieren des Sauerstoffs nimmt anfangs sein Ozongehalt der Zeit proportional zu, dann langsamer, wahrscheinlich weil viel Ozon wieder in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt wird. Ist aber eine Substanz zugegen, welche das Ozon, so wie es gebildet wird, absorbiert, wie Jodkaliumlösung, feuchtes Quecksilber oder Silber, so kann der Sauerstoff allmählich durch Ozonbildung und Absorption zum Verschwinden gebracht werden. FREMY u. BECQUEREL (*Compt. rend.* **34**, 399; *J. B.* **1852**, 302). Letzteres bestätigen ANDREWS u. TAIT und v. BABO. Ozonbildung durch elektrische Induktion hatte schon früher SCHÖNBEIN bemerkt, indem er nach dem Einschlagen eines Blitzes in einem mehrere hundert Schritt entfernten geschlossenen Zimmer Ozongeruch wahrnahm. — Es ist zweckmäßiger, statt des elektrischen Funkens stille Entladungen zwischen Platinspitzen anzuwenden. Der Sauerstoff erleidet in dem Maße, wie die Ozonbildung stattfindet, eine Volumverminderung; dieselbe geht bei Anwendung von Funken nicht über $^1/_{100}$ hinaus, während sie durch stille Entladungen bis auf $^1/_{35}$ und selbst $^1/_{12}$ gebracht werden kann und alsdann durch Funken wieder verringert wird. ANDREWS u. TAIT. — Durch mehrstündige Einwirkung stiller Entladungen eines kräftigen Induktionsstromes erreichten v. BABO u. CLAUS in zweckmäßig eingerichteten Apparaten (v. BABO, *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 297) eine Ozonisation bis zu einem Gehalt von 5.74 % an oxydierend wirkendem Sauerstoff. (Da das Ozon nicht mit seiner ganzen Masse, sondern nur mit einem Teil oxydierend wirkt, so war die erzeugte Ozonmenge dreifach so groß, s. S. 42.) — Die Temperatur ist zwischen $-19°$ und $+95°$ fast ohne Einfluß; über 95° schwächt, bei 130° verhindert sie fast vollständig die Ozonbildung. Mit der Verringerung des Drucks nimmt die Ozonbildung langsam ab; sie hört fast ganz auf, wenn die Verdünnung so weit fortgeschritten ist, daß das Gas nicht mehr als Isolator wirkt; die Verstärkung des Drucks über den gewöhnlichen Luftdruck hat wenig Einfluß, anscheinend nur insofern, als sie das Isolierungsvermögen des Gases verstärkt. Die Verstärkung des Induktionsstromes wirkt nur bis zu einem gewissen Grade günstig. Einbringen von platiniertem Asbest in die Ozonisationsröhre scheint die Ozonisation etwas zu begünstigen. v. BABO. — Der Kondensationsfunke eines Induktionsapparates ozonisiert bei Anwendung eines von LADD zu dem Zwecke konstruierten Apparates Sauerstoff und Luft ziemlich stark, letztere etwas schwächer und, wie es scheint, ohne daß, wie durch andere elektrische Funken, zugleich Oxydationsstufen des Stickstoffs gebildet werden. L'HOTE u. SAINT-EDME (*Compt. rend.* **67**, 622; *J. B.* **1868**, 136).

Die Ozonisatoren bestehen im Prinzip aus zwei konzentrischen dünnwandigen Glasröhren, von denen die innere engere auf der Innenseite, die äußere, weitere auf der Außenseite mit einem Metallbeleg (Stanniol usw.) überzogen ist. Während die beiden Belege mit den Polen einer Induktionsrolle verbunden sind, strömt Sauerstoff oder Luft durch den

engen ringförmigen Zwischenraum zwischen den beiden Glasröhren und wird unter dem Einfluß der stillen Entladung ozonisiert. Nach dem ersten derartigen Ozonisator von SIEMENS (*Ann.* (*Pogg.*) **102**, (1858) 120) folgten sehr zahlreiche mehr oder weniger abweichende Konstruktionen, so von WILLS (*Ber.* **6**, (1873) 769; mit Wasserkühlung), v. BABO (s. oben), HOUZEAU (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1286; **74**, (1872) 256). Letzterer hat mit seinem Apparate bis zu 564 mg Ozon (entsprechend 188 mg aktivem Sauerstoff) im Liter erhalten. BOILLOT (*Compt. rend.* **75**, (1872) 214, 1712) benützt an Stelle der Metallbelege als leitende Substanz Retortenkohle; THENARD's Apparat (*Compt. rend.* **75**, (1872) 118, 1735) besteht aus drei konzentrischen Röhren, von denen die innerste, sowie der Zwischenraum zwischen den beiden äußeren mit einer Lösung von Chlorantimon in Salzsäure, als leitender Substanz, gefüllt ist, während der Sauerstoff durch den engen Zwischenraum zwischen dem innersten und dem mittleren Rohre strömt. WISLICENUS (RÉGNAULT-STRECKER, *Lehrbuch d. anorg. Chem.* IX. Aufl. 573) und KOLBE (H. KOLBE, *Lehrbuch d. anorg. Chem.* S. 106) benützten verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) als Leiter. Dem KOLBE'schen Apparat ist auch der von BERTHELOT nachgebildet (*Ann. Chim. Phys.* [5] **10**, (1876) 165; **12**, (1877) 453). GIANETTI u. VOLTA (*Ber.* **7**, (1874) 1462; **9**, (1876) 84) verwenden anstatt des RUHMKORFF'schen Funkeninduktors die HOLTZ'sche Influenzmaschine, die eine dreimal so starke Ozonisation hervorrufen soll. S. auch WRIGHT (*Am. Journ. Sci. Sill.* [3] **4**, (1872) 26). Abbildungen und Beschreibung zahlreicher Ozonisatoren finden sich bei ENGLER, *Leopoldina* **16**, (1880) 140. S. auch LEEDS, *Chem. N.* **40**, (1879) 246.

Für die technische Darstellung des Ozons, bei der lediglich der elektrische Weg in Frage kommt, wurden sehr viele Apparate empfohlen; eine Zusammenstellung derselben nebst Abbildungen und Literaturangaben gibt KRÜGER, *Elektrochem. Ztschr.* **1**, (1895) 43 und besonders KAUSCH, *Elektrochem. Ztschr.* **10**, (1903) 3, 31, 95, 113; s. ferner noch GUILLEMINOT (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1653) u. ELWORTHY (*Elektrochem. Ztschr.* **11**, (1904) 1).

Nach BOEHE (*Ber.* **6**, (1873) 439) erhält man nur aus trockenem elektrisiertem Sauerstoffgas reines Ozon; die anderen Methode liefern nitrose Dämpfe und wahrscheinlich auch auch Wasserstoffsuperoxyd. — HAUTEFEUILLE u. CHAPPUIS (*Compt. rend.* **91**, (1880) 762) reichen schon geringe Spuren Chlor im Sauerstoff aus, um die Ozonisation durch das elektrische Effluvium vollkommen zu verhindern. Stickstoff, mit Sauerstoff gemengt, gestattet die Bildung von Ozon in größerer Menge als bei reinem Sauerstoff. Eine Beimengung von Wasserstoff verhindert die Ozonbildung nicht, ferner auch eine solche von Siliciumtetrafluorid nicht. *Compt. rend.* **94**, (1882) 646 teilen dieselben Autoren ihre Beobachtungen bei der Ozonisation verdünnten Sauerstoffs mit. Die Bildung von Ozon aus gew. Sauerstoff ist begrenzt; es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Bildung und Wiederzersetzung ein. — BICHAT u. GUNTZ (*Compt. rend.* **107**, (1888) 334) untersuchten die Beziehungen zwischen der Menge des gebildeten Ozons und der Potentialdifferenz und Spannung der Elektroden, ohne einfache Beziehungen aufzufinden. — Nach BEILL (*Monatsh. Chem.* **14**, (1893) 71) ist bei gleichbleibender Strömstärke die Ozonisation reinen trockenen Sauerstoffs abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher er das Ozonisationsrohr passiert und hauptsächlich von der Temperatur; mit abnehmender Temp. wächst der Ozongehalt ständig, aber langsam. — SHENSTONE und CUNDALL (*Journ. Chem. Soc.* **51**, (1887) 610; *Chem. N.* **55**, (1887) 244) konnten reinen, luftfreien, vollständig trockenen Sauerstoff bis zu 11.7 % in Ozon umwandeln. — Nach SHENSTONE u. PRIEST (*Journ. Chem. Soc.* **63**, (1893) 938; *Chem. N.* **67**, (1893) 284) ist die (in einem Apparate von BRODIE) bei bestimmter Temperatur und best. Druck erzeugte Maximalmenge von Ozon unabhängig von der Potentialdifferenz, wenn diese zwischen 33 und 69 C-G-S-Einheiten liegt. Ist aber der Weg der Entladungen an einer Stelle sehr kurz, so steht der erreichbare Maximalprozentsatz Ozon im umgekehrten Verhältnis der Potentialdifferenzen. Ein gewisser Prozentsatz Ozon wird umsomehr erreicht, je größer die Potentialdifferenz ist. Der Maximalgehalt ist größer, wenn die Zahl der Entladungen in der Zeiteinheit gering ist, der Apparat aus sehr dünnem Glase besteht und der Zwischenraum zwischen den Röhren sehr eng ist. Eine Induktionsrolle wirkt besser als eine Influenzmaschine. — Eine Ausbeute von 7.5 % Ozon ist bei Anwendung gut getrockneten Sauerstoffs leicht zu erreichen. MC. LEOD, SHENSTONE, RAMSAY u. CUNDALL (*Chem. N.* **68**, (1893) 151). — Entgegen älteren Angaben fand SHENSTONE (*Proc. Chem. Soc.* **173**, (1897) 2), daß feuchter Sauerstoff unter dem Einfluß dunkler Entladungen leicht in Ozon verwandelt wird, während sorgfältig getrockneter nur sehr wenig Ozon gibt. — Nach OTTO (*Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 77) ist bei dem von ihm angegebenen Apparat die Ausbeute an Ozon proportional der Zahl der Perioden des angewandten Wechselstroms. — CHASSY (*Compt. rend.* **133**, (1901) 789) untersuchte, wie der Ozongehalt bei der Einwirkung des elektrischen Effluviums mit der Zeit bei konstanter Stromintensität zunimmt und fand daß er einer Grenze zustrebt, welche nur von der Zeit abhängig ist. — *Ber.* **34**, (1901) 3849 gibt LADENBURG an, unter welchen Bedingungen die Maximalausbeute an Ozon erhalten wird. —

Die Bildung des Ozons bei der Spitzenentladung in Sauerstoff und die Bedingungen, von welchen die Menge des dadurch gebildeten Ozons abhängt, untersuchte in letzter Zeit

Warburg (*Sitz.-Ber. Berlin. Akad.* **1900**, 712; **1903**, 1011; *Ann. Phys. Drude* [4] **13**, (1904) 464). — Aus den Messungen von Gray (*Sitz.-Ber. Berlin. Akad.* **1903**, 1016; *Ann. Phys. Drude* [4] **13**, 477 (1904) geht hervor, daß die Ozonmenge, die man pro *Coulomb* Leitungsstrom im Siemens'schen Apparat erhält, eine nahezu konstante Größe zu sein scheint, unabhängig von der Potentialdifferenz zwischen den Generatorelektroden und von der gebrauchten Stromstärke. Man erhält für einen gegebenen Energieverbrauch das meiste Ozon, wenn man die angelegte Potentialdifferenz nicht größer macht, als unbedingt nötig, was den technischen Erfahrungen entspricht. Siehe ferner *Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 606.

Ladenburg (*Ber.* **31**, (1898) 2508, 2830) verflüssigte ozonisierten Sauerstoff (mittels eines Siemens'schen Ozonapparates nach Berthelots Prinzip dargestellt) durch Kühlung mit flüssiger Luft; durch fraktionierte Verdampfung der erhaltenen Flüssigkeit gewann er ein Ozonsauerstoffgemisch mit 84.4 % Ozon.

2. Durch Einwirkung von Kathodenstrahlen und ultravioletten Lichtstrahlen auf gewöhnlichen Sauerstoff. Lenard (*Ann. Phys. Wied.* N. F. **51**, (1894) 232; [4] **1**, (1900) 503) beobachtete, daß das Licht des elektrischen Funkens, das durch ein vollkommen dichtes Quarzfenster (das für ultraviolette Strahlen durchlässig ist), nach außen dringt, die Luft ozonisiert. Bei Vorschaltung einer Glimmerplatte blieb jede Wirkung auch nach 30 Sek. aus. — Bei der stillen Entladung (s. unter 1.) treten kathoden- und ultraviolette Strahlen auf und es liegt nahe, ihnen allein die ozonisierende Wirkung der Entladung zuzuschreiben. Warburg, *Ann. Phys. Drude* [4] **13**, (1904) 475. — Als Goldstein (*Ber.* **36**, (1903) 3042) die Entladung eines Induktoriums durch eine Geissler-Röhre gehen ließ, deren Mittelstück aus Quarzglas bestand, bemerkte er in der äußeren Umgebung des Quarzrohres Ozon. Nach intensiver ist die ozonisierende Wirkung der ultravioletten Strahlen im Innern der Röhre; wenn man in eine evakuierte Geissler-Röhre aus gewöhnlichem Glas Sauerstoff bis zu mehreren Zentimetern Druck eintreten, und die Entladung unter gleichzeitiger Kühlung der Röhre mit flüssiger Luft von sich geben läßt, so wird *aller* Sauerstoff in Ozon verwandelt und nach mehrmaliger Wiederholung des Versuchs überzieht sich das Innere der gekühlten Röhre mit einer dunkelblauen Haut von flüssigem Ozon.

3. Die von stark radioaktiven Baryumsalzen ausgehenden Strahlen verwandeln Sauerstoff in Ozon. Beim Oeffnen des Gefäßes, in dem das radioaktive Salz aufbewahrt wird, bemerkt man deutlich den Geruch des Ozons, das sich auch durch Jodkaliumstärkepapier nachweisen läßt. P. u. M. Curie (*Compt. rend.* **129**, (1899) 823).

4. Bei der Elektrolyse schwefelsäurehaltigen Wassers, jedoch nur bei Anwendung einer Anode aus Platin oder Gold, nicht mit einem oxydierbaren Metall oder Kohle. Schönbein. — Bei Anwendung einer großen Platte als Anode erhält man kein Ozon; am günstigsten wirkt als solche ein bis an die Spitze mit Wachs überzogener Platindraht. Silber- und Kupferanoden, letztere schwächer, geben ebenfalls Ozon. Delarive (*Pogg.* **54**, 402). — Auch Gold wird bei der Elektrolyse des Wassers oxydiert; es sind deshalb nur Platinanoden zweckmäßig. Bei Temperaturen unter 0° bildet sich auch bei Anwendung einer Silberanode etwas Ozon. Rundspaden (*Ann. Pharm.* **151**, 322). — Bei Anwendung von Bleielektroden enthielt der entwickelte Sauerstoff um die Hälfte mehr Ozon als bei Platin; wahrscheinlich verhindert die auf dem Blei sich bildende Oxydschicht die Zersetzung des Ozons. Planté (*Compt. rend.* **63**, 181; *J. B.* **1866**, 98). — Mit elektrolytischem Sauerstoff beladene Kohleanoden machen, in Jodkaliumlösung getaucht, Jod frei; dieser Sauerstoff enthält also Ozon. Osann (*J. pr. Chem.* **61**, 500; *J. B.* **1854**, 286). — Die geringste Spur einer oxydierbaren Substanz verhindert die Ozonbildung; sie findet daher nicht statt, wenn das Wasser Untersalpetersäure, Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure, Chlor-, Brom-, Jodmetalle, Eisenvitriol enthält, nur bisweilen in wäßrigem Kali, nicht in konzentrierter oder gewöhnlicher Salpetersäure, während verdünnte reine Salpetersäure, Salpeter, phosphorsaures Kali, Phosphorsäure nicht die Ozonbildung verhindern. Schönbein. — Konzentrierte Zinkvitriollösung mit Zusatz von überschüssigem Zinkvitriol ist vorteihaft anzuwenden, Osann (*Pogg.* **75**, 386; *J. B.* **1847—48**, 331); aus Natronlauge entwickelter Sauerstoff enthält kein Ozon. Osann (*Pogg.* **96**, 498; *J. B.* **1855**, 289). — Zusatz von Chromsäure zum schwefelsäurehaltigen Wasser wirkt vorteilhaft, Baumert, ebenso Zusatz von übermangansaurem Kali. Schönbein. Wasserfreie, wie verdünnte wäßrige Chromsäure, wäßrige Phosphorsäure, Kalilauge geben bei der Elektrolyse kein Ozon, wohl aber bloß mit Wasser befeuchtete glasige Phosphorsäure und feuchtes Kalihydrat. Ozonbildung scheint nur dann stattzufinden, wenn außer der Verwandtschaft der Elemente des Wassers auch noch die des Wassers zu einer Säure oder Base überwunden werden muß. Saint-Edme (*Compt. rend.* **59**, 291). — Die zur Ozonentwicklung geeignetste Säuremischung ist 6 fach verdünnte Schwefelsäure. Schönbein. — Bei der Elektrolyse reinen Wassers bilden sich nur Spuren von Ozon; mit dem Zusatz von Schwefelsäure steigt die Menge des im entwickelten Sauerstoff enthaltenen Ozons, bis sie bei 1 Volum Schwefelsäure auf 5 Volum Wasser das Maximum erreicht und bei größerem Schwefelsäurezusatz wieder abnimmt. C. Hoff-

mann (*Pogg.* **132**, 607; *J. B.* **1867**, 130). — Wenn die Zersetzungsflüssigkeit erhitzt wird, so wird die Ozonbildung verhindert, Schönbein; es genügt dazu schon die durch längere Einwirkung des Stroms hervorgebrachte Erhitzung. Delarive. Niedere Temperatur begünstigt die Ozonbildung durch Elektrolyse; bei Abkühlung der Flüssigkeit auf + 5 bis 6° enthielt der Sauerstoff bis 1 % und in einer Kältemischung von Eis und Salz bis 2 % wirksamen Sauerstoff. Soret. — Böttger (*Polyt. Notizbl.* **25**, 320; *C.-Bl.* **1870**, 758) gibt an, daß bei der Elektrolyse von Wismutnitrat an der Platinanode neben Wismutsuperoxyd eine ungewöhnlich große Menge Ozon auftritt. — Einen Apparat zur Demonstration der Ozonbildung bei der Elektrolyse s. bei Leeds (*Chem. N.* **38**, (1878) 235). — Nach Mc Leod (*Chem. N.* **53**, (1886) erhält man das meiste Ozon (16—17 % des entwickelten Sauerstoffs) aus Schwefelsäurelösungen vom spez. Gew. 1.075—1.1 bei Anwendung geeigneter Platinelektroden. — Nach Targetti (*Nuovo Cim.* [4] **10**, (1899) 360) liefert Schwefelsäure von 20° Bé unter den günstigsten Bedingungen ein Ozon-Sauerstoffgemisch von 9 % Ozon. — Ueber den Einfluß der Natur des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials auf die Ozonbildung s. Kremann (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 403). Die Ozonausbeute ist am günstigsten an Bleisuperoxydspitzen in verd. Schwefelsäure (6 Mole im Liter). — Gräfenberg (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 355) suchte Ozon durch Elektrolyse reiner 40 %iger Flußsäure darzustellen (Maximalausbeute bei gew. Temperatur 5.2 %), mußte aber seine Versuche aufgeben, da alle Anoden zerstört wurden. — Siehe ferner Berthelot (*Compt. rend.* **86**, (1878) 71; *C.-Bl.* **1878**, 153) und Frenzel (*Z. f. Elektrochem.* **9**, (1903) 487).

5. Bei der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft in Gegenwart von Wasser. Schönbein. — Auch in reinem Sauerstoff bildet der Phosphor Ozon, jedoch erst später und bei höherer Temperatur. Fischer. Schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Druck und in völlig trockenem Sauerstoff, wenn man die Oberfläche des Phosphors dann und wann durch Schmelzen erneuert und sie dadurch von der gebildeten Schicht phosphoriger und Phosphorsäure befreit. Marchand (*Pogg.* **67**, 143). Schönbein und später Marignac hatten angenommen, daß in reinem Sauerstoff und in trockener Luft kein Ozon gebildet werde. Nach W. Schmid (*J. pr. Chem.* **98**, 414; *J. B.* **1866**, 113) ist Gegenwart von Wasser erforderlich. — Man bringt in einen Ballon von etwa 20 l Inhalt ein 2 Zoll langes Stück Phosphor und so viel Wasser, daß dasselbe zur Hälfte davon bedeckt wird, verschließt lose und setzt einer Temperatur von 16—20° aus. So wie sich Rauchsäulen vom Phosphor entwickeln, schreitet die Ozonisierung fort; sie ist in einigen Stunden beendet. Es kann auf diese Weise ein Ozongehalt der Luft (durch Entfärbung von Indiglösung gemessen) bis $^1/_{1300}$ erreicht werden; 1 T. Phosphor kann 0.43 T. Ozon [wirksamen Sauerstoff] liefern. Schönbein. — Es ist am zweckmäßigsten, einen Luftstrom durch Phosphorstangen enthaltende Glasröhren streichen zu lassen. Marignac (*Compt. rend.* **20**, 808). — Eine große Phosphoroberfläche benimmt der Luft die Ozonreaktion; es ist ratsam, wenig Phosphor und einen langsamen Strom anzuwenden. Williamson (*Ann. Pharm.* **61**, 13). — Die Ozonbildung durch Phosphor scheint fast augenblicklich stattzufinden; man kann daher die Luft rasch durchströmen lassen; je langsamer der Strom, desto weniger Ozon erhält man. Pless u. Pierre. — Je rascher die Verdampfung, desto rascher ist die Ozonbildung. Schönbein. — Zur Ozonbildung ist eine Temperatur von mindestens 12° erforderlich. Bei geringerer Wärme nimmt über Phosphor geleitete Luft zwar Ozongeruch an, wirkt aber nicht auf Jodkaliumstärkepapier; bei 12 bis 13° bläut sie dasselbe stark; weitere Erhöhung der Temperatur verstärkt die Wirkung nicht Blondlot (*Compt. rend.* **66**, 351). — In einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff findet anscheinend stärkere Ozonbildung statt, als in Luft; es bilden sich dicke Nebel; aber der Phosphor erwärmt sich so stark, daß man Explosion zu befürchten hat; daher ist Luft geeigneter; auch in einer Mischung von Kohlensäure und Sauerstoff bildet sich Ozon. Eine kaum riechbare Spur von Ammoniak in der Luft verhindert die Ozonbildung. Marignac. — Die Gegenwart vieler oxydierbarer zusammengesetzter Gase und Dämpfe ist der Ozonbildung hinderlich, z. B. des Aethylens, von dem $^1/_{400}$ sie gänzlich verhindert, der schwefligen Säure, Untersalpetersäure, des Aethers, Weingeists, ätherischer Oele usw., kurz aller Körper, die das Leuchten des Phosphors verhindern, welches wahrscheinlich von der Ozonbildung abhängt. Schönbein.

Ozon wird reichlicher gebildet, wenn man anstatt Wasser eine verdünnte Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure verwendet und die ozonisierte Luft aus dem Apparate absaugt. Unter + 6° entsteht kein Ozon; das Temperaturoptimum ist 24°. Leeds (*Ann.* **198**, (1879) 30). — Das Hauptnebenprodukt der Ozonisation feuchter Luft durch Phosphor ist nicht phosphorige, sondern Phosphorsäure. Die weißen Nebel im Ozonisator bestehen aus Phosphorpentoxyd. Leeds (*Ann.* **200**, (1880) 286). — Bei der Antoxydation des Phosphors entstehen gleichzeitig Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, beide in gleichvielen Molekülen, und stets Ammoniumnitrat. Leeds (*Chem. N.* **40**, (1879) 70; **41**, (1880) 163; **42**, (1880) 17; **43**, (1881) 97; *Ber.* **13**, (1880) 1066). Kingzett (*Chem. N.* **41**, (1880) 76; **42**, (1880) 34, 242; **43**, (1881) 127; *Journ. Chem. Soc.* **37**, (1880) 792). Schöne (*Chem. N.* **43**, (1881) 149). Mc Leod

(*Chem. N.* **40**, (1879) 307; *J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 118) bestreitet die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.

6. Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Peroxyde und die Salze von Persäuren:

a) Aus Baryumhyperoxyd entwickelt Vitriolöl bei niederer Temperatur, welche jedenfalls unter 75° gehalten werden muß, ozonhaltigen Sauerstoff, oder nach späterer Angabe, Sauerstoff, welcher im Liter 7 bis 11 mg eines dem Ozon sehr ähnlichen, aber davon verschiedenen Körpers enthält. HOUZEAU. — Auch durch trocknes Salzsäuregas erhält man mitunter, aber selten, aus Baryumhyperoxyd Ozon neben Chlor und gewöhnlichem Sauerstoff. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* **138**, 129; *J. B.* **1866**, 99). — Der aus Baryumsuperoxyd entwickelte Sauerstoff enthält nicht Ozon, sondern Antozon in sehr geringer Menge. SCHÖNBEIN. Nach ENGLER u. NASSE (*Ann.* **154**, (1870) 215)) enthält der aus Baryumsuperoxyd und konz. Schwefelsäure dargestellte Sauerstoff Ozon und Wasserstoffsuperoxyd.

Natriumsuperoxyd verhält sich wie Baryumsuperoxyd; es ist aber sehr schwierig größere Ozonmengen zu erhalten. ARNOLD u. MENTZEL, *Ber.* **35**, (1902) 2902.

Der aus Silberhyperoxyd durch Vitriolöl entwickelte Sauerstoff enthält eine sehr geringe Menge Ozon. SCHÖNBEIN.

b) Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt aus Wasserstoffhyperoxyd ozonhaltigen Sauerstoff. RICHE (*Bull. soc. chim.* **1860**, 178; *J. B.* **1860**, 66). — Das Gas verdankt seine oxydierende Wirkung wahrscheinlich dem Dampfe des Wasserstoffsuperoxyd. BÖHE, *Ber.* **6**, (1873) 439. — ARNOLD u. MENTZEL (l. c.) konnten Ozon mittels Tethramethyl-pp'-diamidodiphenylmethan nachweisen.

c) Kaliumpersulfat entwickelt mit konz. Schwefelsäure ozonhaltigen Sauerstoff. BAEYER u. VILLIGER, *Ber.* **34**, (1901) 855. — Perkarbonate zeigen, mit konz. Schwefelsäure übergossen, deutliche Ozonreaktion. ARNOLD u. MENTZEL, *Ber.* **35**, (1902) 2903.

7. Kristallisierte Ueberjodsäure zerfällt beim Erhitzen auf 130 bis 135° in stark ozonisierten Sauerstoff, Wasser und Jodsäureanhydrid. RAMMELSBERG (*Deutsche Ges. Ber.* **1**, 73). Wäßrige Ueberjodsäure und wäßriges metaüberjods. Natron entwickeln nach mehrtägigem Stehen Ozongeruch. Beim Kochen der frisch bereiteten Lösung entwickelt sich kein Ozon. RAMMELSBERG (*Pogg.* **134**, 534; *J. B.* **1868**, 163). — CROFT (*Chem. N.* **25**, (1872) 87; *C.-Bl.* **1872**, 305) hat wiederholt beobachtet, daß bei der Kristallisation syrupöser Jodsäurelösung die darüber befindliche Luft alle Reaktionen auf Ozon gibt. Die Ozonbildung ist keine Folge einer Zersetzung, da die kristallisierte Säure vollkommen farblos bleibt. — Während BELLUCCI (*Ber.* **8**, (1875) 905) diese Angaben bestätigt, zeigte LEEDS (*Chem. N.* **40**, (1879) 257; *C.-Bl.* **1880**, 51; *Chem. N.* **42**, (1880) 304; *C.-Bl.* **1881**, 66), daß die „Ozonbildung" verschwindet, wenn die Säure durch wiederholtes Umkristallisieren gehörig gereinigt ist, und daß also die beobachteten Reaktionen auf Verunreinigungen (Chlor) zurückzuführen sind.

8. Durch Einwirkung von Fluor auf Wasser bei 0°. MOISSAN (*Compt. rend.* **129**, (1899) 570). Das so dargestellte Ozon enthält keine Stickoxyde. Der Einfluß der Schnelligkeit des Fluorgasstromes ist von großer Bedeutung. Bei mehreren Versuchen, bei welchen die Schnelligkeit kleiner war als 3 l pro Stunde, betrug der Gehalt an Ozon 10—12 %. Bei Temperaturen über 0° ist der Ozongehalt bedeutend kleiner.

9. Aus mangansaurem Kali entwickelt verdünnte (? vgl. unten) Schwefelsäure ozonhaltigen Sauerstoff mit den Eigenschaften des aus Baryumhyperoxyd zu erhaltenden. BERTAZZI (*Cimento* **2**, 291; *J. B.* **1855**, 287). — Man übergießt 2 T. staubtrocknen übermangansauren Kalis mit 3 T. Vitriolöl; der bei gewöhnlicher Temperatur langsam sich entwickelnde Sauerstoff ist aufs stärkste ozonisiert. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* **86**, 377; *J. B.* **1862**, 44). — Man löst reines, fein gepulvertes übermangansaures Kali in reiner Schwefelsäure von 1.85 spez. Gew., die tief olivengrüne, fast undurchsichtige Lösung entwickelt auf Zusatz von gepulvertem Baryumhyperoxyd ozonhaltigen Sauerstoff; setzt man dagegen letzteres zu einer durch Verdünnung blaurot gewordenen Lösung, so erhält man gewöhnlichen geruchlosen Sauerstoff. SCHÖNBEIN. — Der Zusatz von Baryumhyperoxyd ist überflüssig. BÖTTGER. Der aus Kaliumpermanganat (1 Teil) und konz. Schwefelsäure (2 Teile) dargestellte Sauerstoff enthält kein Ozon. Die beobachteten Reaktionen werden entweder (bei einem Gehalt

des Permanganates an Chlorkalium) durch Chlor oder durch mitgerissene Uebermangansäure hervorgerufen. ILOSVAY DE N. ILOSVA (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 2, (1889) 734). Vgl. hiermit ARNOLD u. MENTZEL, *Ber.* **35**, (1902) 2903.

10. Aus 2-fach-chromsaurem Kali und Vitriolöl erhält man ozonhaltigen Sauerstoff. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* **142**, 107; *J. B.* **1867**, 128). — Der daraus entwickelte Sauerstoff ist geruchlos. MARIGNAC. — Während KINGZETT (*Chem. N.* **25** (1872) 242) die Angabe WELTZIENS bestätigt, wird nach ILOSVAY DE N. ILOSVA (l. c.) die Ozonreaktion durch Chlor, infolge eines Gehaltes des Bichromates an Chlorkalium, hervorgerufen.

11. Der durch Erhitzen von absolut reinem Kaliumchlorat dargestellte Sauerstoff ist ozonfrei. Setzt man jedoch nur Spuren eines indifferenten Körpers hinzu, oder verwendet man käufliches Salz, so erhält man sofort kräftige Ozonreaktionen. Bei der Entwicklung von Sauerstoff aus Kaliumchlorat und Braunstein bildet sich Ozon und nur Spuren von Chlor; und zwar liefert das Chlorat nur den zur Ozonbildung nötigen Sauerstoff, während die Ozonbildung durch das Mangansuperoxyd veranlaßt wird und mit dem Gehalte des Gemisches an Superoxyd zunimmt. Leitet man nämlich Sauerstoff über Mangansuperoxyd, das auf seine Zersetzungstemperatur erhitzt wird, so bildet sich Ozon; (bei gew. Temperatur dagegen wird Ozon durch Braunstein zerstört). BRUNCK (*Ber.* 26, (1893) 1790; *Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 222). — Mc LEOD (*Chem. N.* **69**, (1894) 80), der bezüglich der Einwirkung von Mangansuperoxyd auf Kaliumchlorat eine ähnliche Theorie vertritt wie BELLAMY (s. S. 2), bestreitet den von BRUNCK angegebenen Ozongehalt und bezieht die Reaktionen auf Chlor. — Nach SESTINI (*L'Orosi* **18**, 5; *C.-Bl.* **1895**, II 149) wurde der Ozongehalt des Sauerstoffs aus Kaliumchlorat und Sand, Bimstein u. dgl. schon von OROSI beobachtet.

Den aus Bleihyperoxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, chlorsauren Salzen durch Erhitzen dargestellten Sauerstoff betrachtet SCHÖNBEIN als schwach ozonhaltig, da Guajaktinktur und Jodkaliumkleister bläue. — LEEDS (*Chem. N.* **42**, (1880) 304) führt die angeblichen Ozonreaktionen des Sauerstoffs aus Blei- und Mangansuperoxyd, Quecksilber-, Silberoxyd usw. auf Verunreinigungen (Chlor) zurück. — Nach BRUNCK (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 222) dagegen bildet sich beim Erhitzen von MnO_2, Co_2O_3, Ni_2O_3, Ag_2O_2, Ag_2O, HgO, CrO_3, Cr_2O_3, UO_3, Au_2O_3 in einer Sauerstoffatmosphäre bzw. beim Erhitzen mit Kaliumchlorat Ozon. Beim Erhitzen in einer Kohlendioxydatmosphäre liefern aber die meisten dieser Körper ozonfreien Sauerstoff. Vgl. auch KINGZETT (*Chem. N.* 25, (1872) 242; *C.-Bl.* **1872**, 625).

12. Nach v. GORUP-BESANEZ (*Ann.* **161**, (1872) 232) und BELLUCCI (*Ber.* **9**, (1876) 581) soll sich bei der Verstäubung von Wasser, besonders, wenn es Salze gelöst enthält (Meerwasser), Ozon bilden. — Die angeblichen Ozonreaktionen beim Verdampfen von Alkohol, Aether, Kohlenwasserstoffen, ätherischen Oelen usw., BELLUCCI (*Ber.* 12, (1879) 1700); BÖTTGER (*C.-Bl.* **1880**, 275) sind wohl auf Antoxydationserscheinungen, also auf Peroxyde zurückzuführen. S. auch SCHIEL, *Ber.* 12, (1879) 507.

13. Bei der Verbrennung von Leuchtgas, Wasserstoff usw. Bläst man einen starken Strom kalter Luft auf eine kurze Flamme eines BUNSEN'schen Brenners und hält demselben ein großes Becherglas entgegen, sie riecht die in dieses eingetretene Luft nach Ozon und bläut Guajakpapier und Jodkaliumkleister; es ist daher anzunehmen, daß bei jeder lebhaften Verbrennung der Sauerstoff zuerst in Ozon verwandelt wird. LÖW (*Zeitschr. Chem.* **13**, 65 u. 269. [Daß diese Wirkungen teilweise oder ganz von bei der Verbrennung gebildeter salpetriger Säure herrühren könnten, scheint nicht berücksichtigt zu sein.] Nach BÖTTGER (*Frankf. Ztg.* **1870**, 26. Febr.; *Chem. Centr.* **1870**, 161) ist in der durch die Flamme geblasenen Luft kein Ozon enthalten, aber kohlensaures Ammoniak [welches er als einen regelmäßigen Bestandteil der ausgeatmeten Luft zu betrachten scheint] und etwas Wasserstoffhyperoxyd; ersteres bläut ebenfalls Guajaktinktur. — Siehe ferner: BOEKE (*Chem. N.* 22, (1870) 57; *C.-Bl.* **1870**, 545); SCHNAUSS (*Arch. Pharm.* **117**, 193); THAN (*Journ. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 415). — Bei der Verbrennung von Wasserstoff oder Alkohol bildet sich Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumnitrit. STRUVE, *Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 292. — S. ferner: BÖTTGER, *C.-Bl.* **1873**, 498; RADULOCOITSCH, *Ber.* **7**, (1874) 1454; RIDOUT, *Chem. N.* **41**, (1880) 98; *C.-Bl.* **1880**, 226. — Nach LEEDS (*Chem. N.* **49**, (1884) 237) ist bei der Verbrennung von Wasserstoff die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumnitrit erwiesen, die von Ozon dagegen nicht, ist aber immerhin möglich. — Nach ILOSVAY DE N. ILOSVA entsteht bei lebhafter Verbrennung zwar salpetrige Säure und Salpetersäure, gewöhnlich aber kein Ozon. Wenn man aber die Flammen von Leuchtgas, Methan, Alkohol, Wasserstoff oder Kohlenoxyd durch Einblasen von Luft soweit abkühlt, daß ein Thermometer über der Flamme zwischen 90° und 220° zeigt, so bildet sich Ozon und zwar um so mehr, je mehr sich die Temperatur der Flammengase 90° nähert. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 2, (1889) 360; [3] **4**, (1890) 707). Vgl. LOEW, *Ber.* **22**, (1889) 3325. — CUNDALL (*Chem. N.* **61**, (1890) 119; *Chem.-Ztg.* **1890**, 329) be-

obachtete, daß die Luft, welche durch ein Röhrchen von 3 mm Bohrung, deren Oeffnung sich etwa 5 mm über dem Rand eines Bunsenbrenners und 5 mm von der Flamme entfernt befindet, angesaugt wird, stark nach Ozon schmeckt und riecht.

Auf der Ozonbildung beim Einblasen von Luft in brennendes Leuchtgas beruhen die Apparate zur technischen Darstellung von Ozon, welche Rumine (*Ber.* 5, (1872) 123), Loew, (*Dingl. pol. Journ.* **206**, (1872) 421) und andere angegeben haben. S. hierüber Engler, *Leopoldina* **16**, (1880) 156.

Sonstige Bildungsweisen. Saintpierre (*Compt. rend.* 58, 420) fand, daß im Luftstrome einer Gebläsemaschine oder eines Ventilators Jodkaliumstärkepapier gebläut wurde, während es daneben am Schwungrade einer Dampfmaschine unverändert blieb und auch keine Säurebildung stattgefunden hatte, welche die Bläuung hätte veranlassen können. Er nimmt an, daß durch die mechanische Wirkung der Maschinen auf die Luft Ozon erzeugt worden sei. — Quecksilber bewirkt beim Schütteln mit Sauerstoff und Jodzink, Jodeisen, Jodkalium, Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff die Oxydation dieser Substanzen, zerstört blaue und rote Pflanzenfarbstoffe, bläut Guajaktinktur. Stibäthyl mit Indiglösung und Luft geschüttelt, entfärbt dieselbe stärker als Phosphor. Silber, Gold, Platin in feinem Pulver bläuen an der Luft Guajaktinktur und machen in Berührung mit Phosphor diesen an der Berührungsstelle leuchtend, was nach Entfernung der Metalle sofort aufhört. Aus diesen Erscheinungen wird auf Ozonbildung geschlossen. Das Platin, die Fermente, verschiedene tierische und pflanzliche Stoffe erzeugen Ozon aus Wasserstoffhyperoxyd. Schönbein.— Der ausgepreßte Saft mancher Pilze, wie der von *Boletus luridus* und *Agaricus sanguineus*, enthält eine Substanz, welche durch Sauerstoffaufnahme an der Luft die weingeistige Tinktur dieser Pilze zu bläuen und andere oxydierbare Körper zu oxydieren vermag, worauf sie dann wieder Sauerstoff aufnimmt und ferner als Ueberträger desselben wirkt. Durch Erhitzen verliert sie diese Eigenschaft. Schönbein betrachtet dies als eine Umwandlung von gewöhnlichem Sauerstoff in Ozon. — Aehnliche Beobachtungen machte Phipson (*Compt. rend.* 43, 864. — *Chem. News* 8, 103) außer an Pilzen auch an den frischen Schnittflächen von Aepfeln, an stickstoffhaltigen Pflanzensäften. — Das ähnliche Vermögen des Terpentinöls und vieler anderer organischer Körper, den Sauerstoff der Luft auf andere Körper zu übertragen, betrachtete Schönbein früher als auf Ozonbildung beruhend, schrieb es aber später einer Antozonbildung zu (s. Antozonide und Ozonide, S. 44 u. 47 und Aktivierung des Sauerstoffs, S. 26 ff.). — van der Willigen (*Pogg.* 98, 511) beobachtete am positiven Ende eines in der Luft durch den elektrischen Strom weißglühenden Platindrahts Ozongeruch; auch Le Roux (*Compt. rend.* 50, 691) nahm hierbei Ozonbildung an; aber nach Saint-Edme (*Compt. rend.* 52, 408) bildet sich dabei nicht Ozon, sondern eine höhere Oxydationsstufe des Stickstoffs. — Nach Lowe (*Lond. R. Soc. Proc.* 12, 518) bildet sich eine Jodkaliumstärke bläuende Atmosphäre bei Zersetzung kohlensaurer Salze durch Essigsäure und Schwefelsäure; nach Ramon de Luna (*Ann. Chim. Phys.* [3] 68, 182) bildete sich Ozon beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser oder mit festem Aetzkali, überhaupt bei jeder bei Luftzutritt stattfindenden chemischen Reaktion; aber nach Houzeau ist unter den angegebenen Bedingungen kein Ozon zu finden. — Nach Scoutetten (*Compt. rend.* **42**, 941; **43**, 93; **43**, 216), Brame (*Instit.* **1856**, 282), Luca (*Compt. rend.* **43**, 865), Kosmann (*Compt. rend.* **55**, 731), Poey (*Compt. rend.* **57**, 344) ist der von Pflanzen ausgeschiedene Sauerstoff ozonhaltig; nach letzterem wird das Jodkaliumstärkepapier nur von im Freien wachsenden Pflanzen gebläut, nicht in abgeschlossenen Gefäßen, auch im Sonnenlichte nicht. Luca schließt auf Ozonbildung aus dem Salpetersäuregehalt der Luft eines Raumes, in dem viele Pflanzen wuchsen, und der Abwesenheit von Salpetersäure bei Abwesenheit von Pflanzen. — Nach Cloez (*Compt. rend.* **43**, 38; **43**, 762; *Bull. soc. chim.* [2] **3**, 86) ist der von Pflanzen entwickelte Sauerstoff nicht ozonhaltig; nach Mulder (*Scheik. Onderz.* **3**, 160) bläut derselbe Jodkaliumstärkepapier nur dann, wenn dieses zugleich vom Lichte getroffen wird; nach Huizinga kann er nicht ozonhaltig sein, da Thalliumoxydulpapier zwischen den Blättern einer üppig wachsenden Pflanze schwächer gebräunt wurde als im Freien, wahrscheinlich wegen des schwächeren Luftwechsels. Siehe auch Bellucci S. 31.

Aus den Beobachtungen von Bohr (*Ann. Phys. Wied.* N. F. 27, (1886) 459) und von Baly und Ramsay (*Phil. Mag.* [5] 38, (1894) 324) über die Abweichungen stark verdünnten Sauerstoffs vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz und aus dem anomalen Verhalten des Sauerstoffs im Radiometer von Crookes, schloß Sutherland (*Phil. Mag.* [5] **43**, (1897) 201), daß der Sauerstoff bei einem gewissen Drucke beginnt, in Ozon überzugehen. Threlfall u. Martin (*Chem. N.* **76**, 1897) 283) leiteten Sauerstoff bei 0.1—0.4 mm Druck durch eine Lösung von Jodkalium und Stärke in Glycerin, konnten aber kein Ozon nachweisen. Druckverminderung kann also für die Darstellung von Ozon nicht in Betracht kommen. Uebrigens hält Thiesen (*Ann. Phys. Drude* [4] **6**, (1901) 280) es für wahrscheinlich, daß die Anomalie, welche Sauerstoff bei einem Druck von etwa 0.7 mm zeigen soll, nicht existiert und auf Versuchsfehler zurückzuführen ist.

Nach Troost u. Hautefeuille (*Compt. rend.* **84**, (1877) 946) bildet sich Ozon, das bekanntlich schon bei 250° vollständig in gewöhnlichen Sauerstoff übergeht, wieder, wenn

die Temperatur des Sauerstoffs auf 1300—1400° gesteigert wird. Sie erhitzten in einer Porzellanröhre, in der sich eine konaxiale, durch strömendes Wasser gekühlte Silberröhre befand, Sauerstoff auf 1300—1400° und beobachteten, daß sich die Oberfläche des Metalls mit Silbersuperoxyd überzog. Wenn sie der Porzellanröhre den erhitzten Sauerstoff unter rascher Abkühlung entzogen, so konnten sie darin Ozon auch durch seine sonstigen Reaktionen nachweisen. S. auch Dewar (*C.-B.* **1888**, 1077).

Theorien der Ozonbildung s. bei Moissan (*Compt. rend.* **129**, (1899) 570); Bodländer (*Ueber langsame Verbrennung*, Sammlung Ahrens, Bd. III, p. 480, Stuttgart 1899); Gräfenberg (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 369); Schenk (*Sitz.-Ber. Akad. Berlin* **1904**, 37).

Physikalische Eigenschaften. Farbloses Gas von eigentümlichem Geruch, der bei größerer Konzentration chlorähnlich ist, etwas an Untersalpetersäure erinnert und bei Verdünnung den sogenannten elektrischen Geruch ausmacht. Luft mit $^1/_{500000}$ Ozon riecht noch deutlich danach. Schönbein. Das aus Baryumhyperoxyd und Vitriolöl erhaltene Gas riecht stark, schmeckt nach Hummern, Houzeau, riecht ozonähnlich, aber ekelerregend. Schönbein. — Ozon erschwert das Atmen, bewirkt vorübergehende Engbrüstigkeit, reizt und entzündet die Schleimhäute, tötet kleinere Tiere. Schönbein. — Nach Hautefeuille u. Chappuis (*Compt rend.* **91**, (1880) 522) besitzt gasförmiges Ozon in komprimiertem Zustande oder in genügend dicker Schicht betrachtet indigblaue Farbe. — Sein spez. Gew. ist wahrscheinlich das anderthalbfache des gewöhnlichen Sauerstoffs, also 1.658 (I, 49). Soret. — Otto (*Compt. rend.* **124**, (1897) 78) bestimmte das Gewichtsverhältnis zwischen reinem und ozonisiertem Sauerstoff und die Menge des Ozons in letzterem (jodometrisch), und berechnete daraus die Dichte des Ozons zu 1.6584 auf Luft = 1 bezogen. — Ladenburg (*Ber.* **31**, (1898) 2508, 2830) bestimmte nach Bunsen's Methode der Vergleichung der Ausströmungszeiten die Dichte eines Ozon-Sauerstoffgemisches und zugleich dessen Ozongehalt (84.4 %; jodometrisch) und fand hieraus die Dichte des reinen Ozons auf Sauerstoff = 1 bezogen zu 1.469. Gegen die von Ladenburg angewendete Methode erhoben Staedel (*Ber.* **31**, (1898) 3143) und Gröger (*Ber.* **31**, (1898) 3174) Einwände, auf die Ladenburg (*Ber.* **32**, (1899) 221 antwortet.

Flüssiges Ozon. Ozon läßt sich durch eine Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether bei gewöhnlichem Druck, Andrews u. Tait, durch eine Kälte von — 40° bei $3^1/_2$ Atmosphären Druck, v. Babo, nicht zur Flüssigkeit verdichten. — Hautefeuille u. Chappuis (*Compt. rend.* **91**, (1880) 522) komprimierten ozonisierten Sauerstoff im Cailletet'schen Apparat auf 75 Atm. und beobachteten beim Entspannen des Druckes das Auftreten von Nebeln als Anzeichen der Verflüssigung. Das Gemenge von Sauerstoff und Ozon muß sehr langsam und unter steter Kühlung komprimiert werden, weil sich sonst das Ozon explosionsartig mit einer blitzähnlichen Erscheinung zersetzt. Nach weiteren, vergeblichen Versuchen (*Compt. rend.* **91**, (1880) 815) gelang es schließlich (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1249) Hautefeuille u. Chappuis das Ozon in einem Cailletet'schen Apparate unter einem Drucke von 125 Atm. und bei einer Temperatur von unter — 100° in Form flüssiger Tropfen zu erhalten. — Das flüssige Ozon ist bei der Siedetemperatur des Sauerstoffs eine dunkelblaue, fast schwarze Flüssigkeit, welche in ganz dünnen Schichten durchsichtig erscheint, in dickeren (2 mm) fast undurchsichtig wird. Olszewski (*Sitz.-Ber. der Wiener Akad. mathem.-naturw. Kl.* **95**, II (1887) 253; *Monatsh. Chem.* 8, (1887) 69; *Ann. Phys. Wied.* N. F. **37**, (1889) 337). — Einmal verflüssigt, hält sich das Ozon auch unter Atmosphärendruck ziemlich lange und verdampft nur langsam. Hautefeuille u. Chappuis. Wenn die Temperatur des flüssigen Ozons gegen den Siedepunkt ansteigt, zersetzt es sich unter ungemein heftiger Explosion. Olszewski. Ladenburg. — Der Siedepunkt liegt nach Olszewski bei ungef. —106°, nach Troost (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1751) bei —119°. — In

Berührung mit oxydablen Substanzen ist das flüssige Ozon äußerst heftig explosiv. OLSZEWSKI.

Das *Molekulargewicht* des Ozons ist O_3 = 48.000. — Aus den Dichtebestimmungen von OTTO und von LADENBURG (s. oben) ergeben sich die Werte 48.0 bzw. 47.0. — LADENBURG bestimmte ferner (*Ber.* **34**, (1901) 631) die Gewichtsdifferenz zwischen gleichen Raumteilen gewöhnlichen und ozonisierten Sauerstoffs bei Temperatur- und Druckgleichheit und zugleich das Volumen des vorhandenen Ozons durch Absorption in Terpentinöl und fand daraus das Molekulargewicht 47.78 (als Mittel aus 5 Versuchen). Die Prioritätsansprüche OTTO's (*Ber.* **34**, (1901) 1118) bezüglich der angewendeten Methode wies er als unbegründet zurück (*Ber.* **34**, (1901) 1834). — Die älteren Untersuchungen über das Molekulargewicht s. unter „Natur des Ozons“, S. 48 f.

Es ist unmöglich, den Molekularzustand des Ozons mit Hilfe der Löslichkeitsbeziehung zu ermitteln. INGLIS (*J. Chem. Soc. London* **83**, (1903) 1010).

Absorptionsspektrum. Ozon besitzt ein außerordentlich großes Absorptions- und entsprechendes Ausstrahlungsvermögen für Wärme. Unter starker Abkühlung elektrolytisch entwickeltes Sauerstoffgas zeigte, obgleich es jedenfalls nur eine sehr geringe Menge Ozon enthielt, die 136 fache Absorption für dunkle Wärmestrahlen, wie gewöhnliches Sauerstoffgas oder Luft. TYNDALL (*On heat etc.*, London 1863, 333). — CHAPPUIS (*Compt. rend.* **94**, (1882) 858) ließ einen Lichtstrahl durch eine Röhre von 4.5 m Länge gehen, die mit bei 15° ozonisierter atmosphärischer Luft gefüllt war, und beobachtete folgende Absorptionsbauden:

Nr.	Wellenlänge λ μμ		Breite der Baude
1	628.5	—	—
2	609.5	593.5	16
3	577.0	560.0	17
4	547.0	544.5	2.5
5	535.0	527.0	6.5
6	508.5	502.0	6.5
7	492.5	491.0	1.5
8	484.5	479.0	4.5
9	470.0	468.5	1.5
10	464.5	460.0	4.5
11	444.0	—	—

Die beiden charakteristischsten Asorptionsbauden (Nr. 2 (die intensivste) und Nr. 3), die zu beiden Seiten der D-Linie liegen, zeigt auch die blaue Flüssigkeit, die HAUTEFEUILLE u. CHAPPUIS (*Compt. rend.* **91**, (1880) 815) durch Verdichtung eines Gemisches von Kohlensäure und ozonisiertem Sauerstoff erhielten. — HARTLEY (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 57, 111; *Chem. N.* **42**, (1880) 268; **43**, (1881) 142) hat das Absorptionsspektrum des Ozons und die Absorption der Sonnenstrahlen durch das atmosphärische Ozon untersucht. Er schließt, daß die verhältnismäßig frühe und plötzliche Begrenzung des Sonnenspektrums, auf welche zuerst CORNU (*Compt. rend.* **88**, (1879) 1101, 1285; **89**, (1879) 808; **90**, (1880) 940) aufmerksam machte, dem Absorptionsvermögen des atmosphärischen Ozons zuzuschreiben ist, ferner, daß dadurch auch die blaue Farbe des Himmels veranlaßt wird. Im Einklange mit HARTLEY's Annahme stehen die Beobachtungen E. MEYER's über die Absorption der ultravioletten Strahlung in Ozon (*Ann. Phys. Drude* [4] **12**, (1903) 849). — Nach SCHÖNE (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 333) besteht das Absorptionsspektrum des Ozons aus 13 mehr oder weniger intensiven Bauden.

In ozonhaltiges Gas eingetauchte Gold- oder Platin-, in geringerem Grade auch Kupfer-Platten werden negativ elektrisch gegen andere Platten von demselben Metall, wenn man sie mit dem Galvanometer verbunden in eine wäßrige Flüssigkeit taucht. Sie behalten diesen Zustand in der Luft mehrere Stunden, verlieren ihn aber in Wasserstoff in wenigen Sekunden und werden später positiv. Das aus Baryumhyperoxyd erhaltene Gas polarisiert Platin ebenfalls negativ, gegen in anderes Ozon getauchtes Platin aber positiv. SCHÖNBEIN. — Ueber das

elektromotorische Verhalten des Ozons s. ferner LUTHER (*Z. f. Elektrochem.* 8, (1902) 645); LUTHER u. INGLIS (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 203). — GRÄFENBERG (*Z. f. Elektrochem.* 8, (1902) 297; *Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 355) bestimmte die elektromotorische Kraft ca. 10%igen Ozons gegen Wasserstoff zu 1.65 Volt, in guter Uebereinstimmung mit der von LUTHER veröffentlichten Messung.

Ozon ist unter dem Einfluß von Schallschwingungen beständig. BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 487).

Das Ozon ist ein unter Wärmeabsorption gebildeter, — endothermischer — Körper. Die Bildungswärme beträgt für 48 g Ozon — 29600 kal. Die im Vergleiche mit gewöhnlichem Sauerstoff überlegene Energie des Ozons ist auf das Freiwerden der Bildungswärme bei Oxydationen zurückzuführen. BERTHELOT (*Compt. rend.* 82, (1876) 1281; *Ann. Chem. Phys.* [5] **10**, (1877) 162). — Bei der Umwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff entwickelt 1 g Ozon 355.5 Wärmeeinheiten. HOLLMANN (*Arch. neerland. des sciences ex. et nat.* **3**, 260; *J. B.* **1868**, 136). — S. ferner MULDER u. VAN DER MEULEN (*Ber.* **15**, (1882) 511; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **1**, (1882) 73, 93; *J. B.* **1882**, 124). Nach VAN DER MEULEN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **2**, (1883) 69; *J. B.* **1883**, 155) beträgt die Zersetzungswärme für 96 g Ozon 72600 Kal.

Löslichkeit in Wasser. In Wasser ist Ozon nicht merklich löslich. SCHÖNBEIN. Es erteilt dem Wasser seinen Geruch und die Fähigkeit, Jodkaliumstärke und den weißen Niederschlag von Blutlaugensalz mit Eisenoxydulsalzen zu bläuen. WILLIAMSON. Durch Digerieren von ozonhaltiger Luft, die, wenn sie durch Phosphor ozonisiert war, vorher so oft mit Wasser geschüttelt wird, bis dieses keine Säuren des Phosphors mehr aufnimmt, mit wenig Wasser erhält man *Ozonwasser*; dasselbe hemmt die oxydierenden Wirkungen des Wasserstoffhyperoxyds, der salpetrigen Säure und der Jodsäure auf Jodkalium und wandelt Jod in Jodwasserstoff um. MEISSNER. — Eine Zusammenstellung der bis zum Jahre 1879 erschienenen Arbeiten über die Löslichkeit des Ozons in Wasser findet sich bei ENGLER, *Leopoldina* **16**, (1880) 157 u. 158. — Nach SCHÖNE (*Ber.* **6**, (1873) 1224) wird Ozon vom Wasser auch bei Zimmertemperatur in bedeutenden Mengen aufgenommen, ohne daß hierbei Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Die Lösung des Ozons in Wasser besitzt den eigentümlichen Geruch des Gases und zeigt alle sonstigen Reaktionen desselben. 1 l Wasser nimmt bei 18.20° 8.81 ccm Ozon aus einem Gase mit 3.29% Ozongehalt auf. — Nach CARIUS (*Ber.* **5**, (1872) 520; **6**, (1873) 806; *Ann.* **174**, (1874) 1) löst 1 l Wasser bei 1—2.5° aus einem elektrolytisch erhaltenen ozonisierten Sauerstoff mit 3.44 Vol.-Proz. Ozon 28.16 ccm Ozon auf. — Die Löslichkeit des Ozons in Wasser scheint mit steigender Temperatur rasch abzunehmen. — Nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 656) ist Ozon in Wasser fast ganz unlöslich. — MAILFERT gibt (*Compt. rend.* **119**, (1894) 951) eine Löslichkeitsfrage, nach welcher Wasser bei 760 mm Druck und 0° nahezu $^2/_3$ seines Volumens Ozon und bei 120° die Hälfte, also ungefähr 15 mal mehr als Sauerstoff aufnimmt, unter denselben Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur. — Im Gegensatze hierzu steht LADENBURG's Angabe (*Ber.* **31**, (1898) 2510), wonach Wasser bei normalem Druck und gew. Temperatur etwa 0.00002 seines Gewichtes und 0.01 seines Volumens an Ozon absorbiert. — INGLIS (*J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 1010) fand, daß die Lösung hinsichtlich des Gases nicht ins Gleichgewicht gebracht werden kann, weil beim Durchblasen des Gases durch die Lösung stets ein Teil desselben zersetzt wird, obgleich die Konzentration der Lösung konstant bleibt. — (Bezüglich der Zersetzung des Ozons in Berührung mit Wasser s. weiter unten.)

Das in den Handel gebrachte sog. Ozonwasser enthält meistens kein Ozon, sondern Stickoxyde, Chlor, unterchlorige Säure, Chlorkalk u. dgl. WALDMANN u. BÖTTGER (*Pharm. C.-Halle* **13**, (1872) 114); SONNTAG (*Z. Hyg.* 8, (1890) 95); THOMS (*Pharm. C.-H.* **31**, (1890) 51).

Nach JEREMIN (*Ber.* **11**, (1878) 988) soll Ozon in sehr beträchtlichem Maße durch wäßrige Oxalsäure absorbiert werden und sich darin beliebig lange unzersetzt halten. — Nach GRAF u. Co. (*Patentbl.* **11**, (1890) 706) soll Ozonwasser durch einen Zusatz von Chloriden (Chlornatrium, Chlormagnesium) haltbarer werden. [Jedenfalls bildet sich hierbei unterchlorige Säure, welche dann die vermeintlichen Ozonreaktionen gibt.]

Zersetzung des Ozons. Ozonisierter Sauerstoff wandelt sich allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur in gewöhnlichen um. ANDREWS u. TAIT.

Er hält sich über Schwefelsäure wochenlang unverändert. v. BABO. — BERTHELOT (*Compt. rend.* 86, (1878) 76) beobachtete, daß die Geschwindigkeit, mit der sich das Gas freiwillig zersetzt, um so größer, je reicher es an Ozon ist. Vollkommen trockner ozonisierter Sauerstoff mit 2.2 % Ozon war nach 16 Tagen vollständig zersetzt. Durch Wasser wird die Zersetzung nicht beschleunigt. — Durch *Erhitzen* auf 300 bis 400° werden die abweichenden Eigenschaften der ozonisierten Luft zerstört. MARIGNAC. — Bei der Zerstörung des elektrolytischen Ozons durch Hitze bildet sich Wasser, auch wenn das Ozon zur Vermeidung der Beimischung von Wasserstoffgas aus einer angesäuerten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd entwickelt war. WILLIAMSON (*Ann. Pharm.* 54, 127). — Es bildet sich dabei so viel Wasser, wie der Zusammensetzung H^2O^3 entsprechen würde. BAUMERT (*Pogg.* 89, 38. — 99, 88). — Mittels Phosphor dargestelltes Ozon gibt beim Zerstören durch Hitze kein Wasser. SCHÖNBEIN. — Auch elektrolytisch dargestelltes nicht, eben so wenig wie durch Elektrizität ozonisierter trockner Sauerstoff. Das auf verschiedene Art bereitete Ozon setzt sich bei 237° in gewöhnlichen Sauerstoff um, ANDREWS, ANDREWS u. TAIT, das durch elektrische Funken dargestellte bei 200°, BAUMERT. — Das aus übermangansaurem Kali bereitete Ozon wird durch Erhitzen auf 150° zerstört. SCHÖNBEIN. — Elektrolytisch dargestelltes Ozon gibt beim Erhitzen nur dann Wasser, wenn, wie bei BAUMERT, eine Beimengung von Wasserstoff nicht ausgeschlossen war, nicht, wenn bei der Darstellung die Anode in Kupfervitriollösung eintauchte. SORET. — Bei der Umwandlung durch Erhitzen dehnt sich das ozonhaltige Gas seinem Ozongehalt entsprechend aus; war es durch Elektrisieren von trocknem Sauerstoff bereitet, so nimmt es genau das ursprüngliche Volumen wieder ein, welches es vor der bei der Ozonisation stattfindenden Zusammenziehung besaß. ANDREWS u. TAIT; v. BABO u. CLAUS; SORET. — Das aus Baryumhyperoxyd dargestellte Ozon wird durch Sonnenlicht und durch Erhitzen auf 75° in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt. HOUZEAU. — Nach BRUNCK vermag Ozon auch bei Temperaturen über 300° zu bestehen, wie verschiedene Bildungsweisen (s. S. 36) angeben. — Platinschwamm zerstört das Ozon. WILLIAMSON. — Die Oxyde der edlen Metalle, die Hyperoxyde von Mangan, Blei, Kobalt, Nickel usw., Eisenoxyd, Kupferoxyd zerstören das Ozon, ohne Veränderung zu erleiden. SCHÖNBEIN. Manganhyperoxyd und Kupferoxyd verwandeln das Ozon, anscheinend in unbegrenzter Menge, in gewöhnlichen Sauerstoff unter Herstellung nahezu des ursprünglichen Volums und ohne ihr Gewicht merklich dabei zu ändern. ANDREWS u. TAIT. — Aetzkali wirkt ähnlich. SORET. — Desgleichen Platinschwarz. MULDER u. VAN DER MEULEN (*C.-B.* **1883**, 113). — Durch Schütteln mit Wasser oder mit Kalk- oder Barytwasser wird das Ozon zerstört. ANDREWS. In Berührung mit Wasser zersetzt sich das Ozon langsam. ANDREWS u. TAIT. Wasser in Berührung mit Ozon nimmt dessen Eigenschaften an. WILLIAMSON. MEISSNER (*Unters. über d. Sauerst.*, Hannover 1863; *J. B.* **1863**, 126). — Kalkwasser gibt mit Ozon unter Zerstörung des Geruchs einen körnigen Niederschlag; die Flüssigkeit mit dem Niederschlage bläut nicht Jodkaliumstärke, tut dies aber auf Zusatz von Säure; der Ozongeruch wird dadurch nicht wiederhergestellt. WILLIAMSON. Wasser und Barytwasser verändern das Ozon nicht. MARIGNAC. — Beim Stehen ozonisierten Sauerstoffs in Berührung mit Wasser, wird allmählich alles Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. SCHÖNE (*Ber.* 6, (1873) 1224; *Ann.* **171**, (1874) 87). — Ozon ist in Gegenwart von Wasserdampf weit beständiger als in dessen Abwesenheit; es werden deshalb alle Reaktionen, welche die Umwandlung in gewöhn-

lichen Sauerstoff bewirken, bei Gegenwart von Wasserdampf verzögert. SHENSTONE (*Proc. Chem. Soc.* **173**, (1897) 2).

Das Ozon ist eins der kräftigsten Oxydationsmittel. Es scheint, daß zu seiner Wirksamkeit die Gegenwart von Wasser immer oder in den meisten Fällen erforderlich ist. Vollkommen trocknes Ozon oxydiert nicht trocknes Zink, Kupfer, Silber, MARIGNAC, zersetzt nicht trocknes Jodkalium, v. BABO, verändert nicht die leichtest oxydierbaren organischen und unorganischen Stoffe, wie Schwefelmetalle, Jodmetalle, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, Manganoxydul- und Bleioxydsalze, Blutlaugensalz, organische Säuren und Farbstoffe; Thallium, Blei, Silber, Arsen bleiben darin glänzend. SCHÖNBEIN. Arsen wird auch von völlig trocknem Ozon oxydiert. Silber verändert darin sein Ansehen, ohne merklich an Gewicht zuzunehmen; Quecksilber verliert seine Beweglichkeit und bildet an den Glaswänden spiegelnde Schichten; bei beiden Metallen ändert der ozonhaltige Sauerstoff anfangs sein Volumen nicht; später dehnt er sich um $^3/_4$ bis $^4/_5$ der bei der Ozonisation erlittenen Kontraktion aus. Andere Metalle üben keinen Einfluß. ANDREWS u. TAIT. Quecksilber bildet in trocknem ozonhaltigen Sauerstoff Oxyd. v. BABO u. CLAUS. — Nach SHENSTONE u. CUNDALL (*Chem. N.* **55**, (1887) 244; *J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 610) wird trocknes Ozon durch trocknes Quecksilber in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt, ohne nachweisbare Oxydation des Metalls. Ozonisierter Sauerstoff nimmt nach mehrstündiger Berührung mit Quecksilber sein ursprüngliches Volumen an. — Ozonhaltiger Sauerstoff erleidet bei der Einwirkung auf oxydierbare Körper keine Volumveränderung; das Ozon wird also nicht als Ganzes aufgenommen, sondern gibt nur einen Teil der Atome ab, aus denen es besteht, während der andere Teil eine dem zersetzten Ozon an Volum gleiche Menge gewöhnlichen Sauerstoff bildet; SORET; v. BABO u. CLAUS; der dabei zur Oxydation verwandte Teil beträgt $^1/_3$ vom Gewicht des Ozons. SORET. — Ozon wirkt nicht auf freien Wasserstoff, bildet mit Wasser nicht Wasserstoffhyperoxyd, sondern zersetzt sich im Gegenteil mit Wasserstoffhyperoxyd zu gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser. SCHÖNBEIN. Stickstoffreier ozonhaltiger Sauerstoff bildet mit stickstoffreiem, reinem Wasser allerdings kein Wasserstoffhyperoxyd; aber bei Gegenwart von Stickstoff oder irgend einer oxydierbaren Substanz bildet er durch Uebertragung der Oxydation stets Wasserstoffhyperoxyd mit dem bei der Oxydation gegenwärtigen Wasser. v. BABO. — Kohle entfernt aus ozonhaltigem Sauerstoff das Ozon durch Absorption oder Zerstörung ohne merkliche Kohlensäurebildung. SCHÖNBEIN. (Nach anderer Angabe SCHÖNBEIN's bildet sich dabei Kohlensäure.) Schwefel und Selen bleiben darin unverändert; schweflige Säure wird zu Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff zu Wasser und Schwefel oxydiert. — Phosphor wir unter Lichtentwicklung zu phosphoriger, dann zu Phosphorsäure oxydiert, ebenso amorpher Phosphor, jedoch ohne Leuchten. SCHÖNBEIN. — Nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas wird (unter Entzündung. HOUZEAU) zu Wasser und phosphoriger Säure oxydiert. SCHÖNBEIN. — Mit Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff bildet es Wasser und Chlor, Brom oder Jod. — Stickstoff wird zu salpetriger und Salpetersäure, Ammoniak zu salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammoniak, salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert. SCHÖNBEIN. — Salpetrige Säure bildet sich zwar bei der Einwirkung von Luft auf feuchten Phosphor; dagegen wird freier Stickstoff durch Ozon bei Gegenwart von Alkali nicht oxydiert. BERTHELOT (*Compt. rend.* **84**, (1877) 61). — Trocknes Ozon und Ammoniak wirken nicht aufeinander ein; bei Gegenwart von Feuchtigkeit bildet sich Ammoniumnitrit und -nitrat, aber kein Wasserstoffsuperoxyd. Es ist zweifelhaft, ob das Ozon bei der Bildung von Nitriten und Nitraten in der Luft eine Rolle spielt. ILOSVAY DE N. ILOSVA (*Ber.* **27**, 1894) 3500).— S. hierzu CARIUS (*Ann.* **174**, (1874) 49; *Ber.* **7**, (1874) 1481).— Alle Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin (und einigen Platinmetallen), werden durch Ozon oxydiert, in der Regel zur höchsten Oxydationsstufe. — Schwefelmetalle werden meistens in schwefelsaure Salze verwandelt. Aus den meisten Jodmetallen wird Jod ausgeschieden. SCHÖNBEIN. Durch Ozon zuerst gebräunte Jodkaliumlösung wird nach vollendeter Zersetzung durch mehr Ozon infolge der Bildung von jodsaurem Kali

wieder weiß. MARIGNAC. — Ozon bildet mit Jodkaliumlösung freies Jod, Kaliumhyperoxyd, jodsaures Kali und Wasserstoffhyperoxyd. v. BABO. — Bei der Einwirkung von Ozon auf eine konzentrierte Jodkaliumlösung bildet sich zunächst freies Jod, Kaliumhyperoxyd, Hypojodit, Jodat und Perjodat, Wasserstoffsuperoxyd konnte nicht nachgewiesen werden. GARZAROLLI-THURNLACKH (*Monatsh. f. Chem.* 22, (1901) 955). S. auch PÉCHARD (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1705); BRUNCK (*Ber.* **33**, (1900) 1832). — Bei der Einwirkung von Ozon auf Bromkaliumlösung bildet sich Hypobromit und etwas Brom, ferner enthält die Lösung etwas Bromat. GARZAROLLI-THURNLACKH (l. c.). — Mit Jod, Brom, Chlor scheint das Ozon nichtsaure Verbindungen von großem Bleichvermögen zu bilden. Die Verbindung mit Jod ist in der Kälte fest, gelblich weiß, kristallisch, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in chlorjodähnlich riechenden, zu Tränen reizenden Dämpfen, zerfällt mit Wasser in Jod und Jodsäure, scheidet mit leicht oxydierbaren Körpern Jod ab. SCHÖNBEIN. — Trockner ozonhaltiger Sauerstoff bildet mit Jod einen graugelben Körper unter geringer Volumverminderung, die weniger als $^1/_{50}$ von der ursprünglich bei der Ozonisation eingetretenen beträgt. ANDREWS u. TAIT. — Durch Einwirkung von Ozon auf Jod erhält man unter geeigneten Bedingungen unterjodige Säure, jodige Säure, Jodsäure und Ueberjodsäure. OGIER *Compt. rend.* 85, (1877) 957; 86, (1878) 722). — Die Oxydulsalze von Zinn, Eisen, Mangan, Blei werden zu Oxyden oder Hyperoxyden, Bleiessig zu Bleizucker und Bleihyperoxyd, gelbes Blutlaugensalz zu rotem umgewandelt. Mit Bleihyperoxyd gefärbtes Papier wird entfärbt. SCHÖNBEIN. — Ueber die Einwirkung von Ozon auf Metalloxyde und -Sulfide, auf oxydable Metallsalze und organische Substanzen s. MAILFERT (*Comp. rend.* **94**, (1882) 860, 1186); auf Mangansalze MAQUENNE (*Compt. rend.* **94**, (1882) 795). — Kohlenoxyd wird durch Ozon bei gew. Temperatur nicht oxydiert. REMSEN u. SOUTHWORTH (*Ber.* 8, (1875) 1414); s. hierzu BAUMANN, *Z. physiol. Chem.* 5, (1881) 244, und REMSEN, *Am. Chem. Journ.* 4, (1882) 50. LEEDS (*Ber.* **12**, (1879) 1836; *Chem. N.* **48**, (1883) 25) gibt an, daß bei der Einwirkung von Luft und feuchtem Phosphor auf Kohlenoxyd Kohlensäure gebildet wird, während REMSEN u. KEISER (*Am. Chem. Journ.* 4, (1883) 454) dies bestreiten. Nach W. A. JONES und C. E. WATERS (*Am. Chem. Journ.* **30**, (1903) 40 bzw. 50) wird Kohlenoxyd von stärker ozonisiertem Sauerstoff besonders bei höherer Temperatur oxydiert, nicht dagegen von sehr verdünntem Ozon bei gewöhnlicher Temperatur. — Wasserstoffsuperoxyd und Ozon zersetzen sich gegenseitig nach der Gleichung: $H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2\,O_2$. SCHÖNE (*Ann.* **196**, (1879) 239). — Während BERTHELOT (*Compt. rend.* **88**, (1879) 50) bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Knallgas keine Bildung von Wasser beobachten konnte, fand PICKEL (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 307), daß Ozon schon unter 100° mit Wasserstoff reagiert.

Die meisten organischen Substanzen werden stark oxydiert, Indigo [durch Umwandlung des Indigblaus in Isatin, ERDMANN (*J. pr. Chem.* **71**, 209)] und andere Farbstoffe entfärbt, Guajaktinktur gebläut, dann zersetzt, Aethylen zuerst in eine oxydierend wirkende Verbindung, dann in Ameisensäure und andere Körper umgewandelt; Pyrogallussäure, Gallussäure, Gerbsäure, feucht oder trocken, werden zuerst gebräunt, dann vollständig verbrannt. SCHÖNBEIN. — Blut wird durch Ozon zur farblosen Flüssigkeit oxydiert, die wenig organische Stoffe und kein Eiweiß mehr enthält. HIS (*Virch. Arch.* **10**, 483). — Ueber Einwirkung auf verschiedene organische Stoffe s. auch GORUP-BESANEZ (*Ann. Pharm.* **110**, 86; **118**, 232; **125**, 207; *J. B.* **1858**, 63; **1861**, 103; **1863**, 141 und die betreffenden Stoffe in der organ. Chemie dieses Handbuchs). — Nach JOUGLET (*Compt. rend.* **70**, (1870) 539) explodiert Nitroglycerin bei Gegenwart von Ozon, ebenso Dynamit, Jodstickstoff, Chlorstickstoff usw.; das Kalipikratpulver zersetzt sich langsam, das gewöhnliche Schießpulver erleidet binnen 6 Wochen erhebliche Veränderungen. — Bei der Einwirkung von Ozon auf vulkanisierten Kautschuk wird nach WRIGHT (*Sill. Am. J. Sc.* [3] 4, (1872) 29) schweflige Säure und Schwefelsäure gebildet. Ueber die Einwirkung von Ozon auf schwefelhaltige organische Substanzen und auf Schwefel s. ferner WEYL, *Chem.-Ztg.* **25**, (1901) 292. — Ueber die Einwirkung auf organische Substanzen und besonders auf Benzol s. HOUZEAU u. RENARD (*Compt. rend.* **76**, (1873) 572), LEEDS (*Ber.* **14**, (1881) 975). — Terpentinöl und Zimmtöl absorbieren aus ozonhaltigem Sauerstoff nur das Ozon, und zwar als Ganzes, ohne, wie andere Körper, Sauerstoff daraus abzuscheiden. SORET. — WOLFFENSTEIN (*Pogg.* **139**, 326) führt

hiergegen an, daß Terpentinöl auch gewöhnlichen Sauerstoff absorbiere. [Da er aber die Einwirkung im Sonnenlichte vor sich gehen ließ, also nur bereits Bekanntes bestätigte (I, 47 u. 48), so widerspricht dies nicht notwendig der Angabe SORET's.] — Nach GRAF u. Co. (*Patentbl.* **12**, (1891) 299) binden sämtliche fetten Oele Ozon und erhalten dadurch antiseptische Eigenschaften.

Ozonide. Nach SCHÖNBEIN zeigen eine Anzahl Hyperoxyde, deren Typus das Bleihyperoxyd ist, in ihren Wirkungen auf andere Körper eine große Aehnlichkeit mit dem Ozon, so daß sie als Verbindungen eines niederen Oxydes mit Ozon zu betrachten sind. Die Ozonide sind besonders dadurch kenntlich, daß sie mit Salzsäure Chlor bilden, daß sie nicht mit irgend einer wasserhaltigen Säure Wasserstoffhyperoxyd bilden, daß sie unter Reduktion zu niederen Oxyden mit Wasserstoffhyperoxyd Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff bilden und daß sie Guajaktinktur sogleich bläuen. Ferner zersetzen sie Jodkalium, oxydieren salpetrige und schweflige Säure, Zinn, Blei, Arsen und andere Metalle, arsenige Säure zur höchsten Oxydationsstufe, Manganoxydulsalze zu Hyperoxyd und dieses zu Uebermangansäure, Eisen- und Zinnoxydulsalze zu Oxyd, gelbes Blutlaugensalz zu rotem, bläuen den weißen Niederschlag aus Blutlaugensalz und Eisenvitriol und durch Schwefelwasserstoff entfärbte Indiglösung, röten Brasilin und Hämatoxylin, bräunen Anilin, Pyrogallussäure, Gallussäure, Gerbsäure. Zu diesen Ozoniden gehören die Hyperoxyde von Mangan, Blei, Nickel, Kobalt, Wismut, Silber, sowie Kupferoxyd, Eisenoxyd, Uebermangan-, Chrom-, Vanadsäure, die Sauerstoffsäuren der Salzbilder, auch Chlor, Brom, Jod, welche SCHÖNBEIN als sauerstoffhaltige Körper betrachtet. Von organischen Körpern verwandeln sich unter Einfluß von Sonnenlicht und Luft in Ozonide: Guajaktinktur, Chinon, Cyanin (Chinolinblau), Acetylaldehyd, Amylaldehyd, Bittermandelöl; die Verbindung des Ozons mit ölbildendem Gase, die auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers entstehen soll, ist ebenfalls ein Ozonid. SCHÖNBEIN. — [Wahrscheinlich würde auch die S. 37 erwähnte Substanz einiger Pilze dahin gerechnet sein, wenn zurzeit ihrer Entdeckung die Annahme der „Ozonide" schon bestanden hätte.] — Manche Arten von menschlichem Eiter sind ozonhaltig. KLEBS (*Bern. naturf. Ges. Verh.* **1868**, 13).

Wie HARRIES (*Ber.* **36**, (1903) 1933, 2997, 3001, 3658; **37**, (1904) 612) gezeigt hat, lassen sich mittels Ozon Alkohole zu Aldehyden, Jodbenzol zu Jodosobenzol und ungesättigte Verbindungen unter Aufspaltung an der doppelten Bindung zu Aldehyden bzw. Ketonen oxydieren. Gelangt hierbei das Ozon für sich oder in einem nicht dissoziierenden Solvens zur Einwirkung, so lagert es sich an die doppelte Bindung an unter Bildung relativ beständiger *Ozonide*,

$$>C=C< + O_3 = \underset{O\text{-}O.O}{>C-C<} \text{ bzw. } \underset{\substack{O-O \\ \diagdown\ \diagup \\ O}}{>C-C<}$$

die beim Erwärmen mit Wasser in 2 Moleküle der Ketoverbindungen und Wasserstoffsuperoxyd zerfallen. Läßt man dagegen Ozon bei Gegenwart von Wasser auf die ungesättigte Verbindung reagieren, so tritt gleich Spaltung ein:

$$>C=C< + O_3 + H_2O = >CO + OC< + H_2O_2$$

und es vollzieht sich dabei eine bisher unbekannte Reduktion des Ozons zu Wasserstoffsuperoxyd.

Die Oxydation mittels Ozon und die Autoxydation sind zwei voneinander verschiedene Prozesse.

Die *Ozonide* sind dicke, farblose oder hellgrüne Oele von erstickendem Geruch, die, wie z. B. die Mesityloxyd- und Acroleïnderivate, zum Teil furchtbar explosiv sind; die Ozonderivate der Kohlenwasserstoffe sind dagegen weniger gefährlich; sie verpuffen zwar beim Erhitzen auf dem Platinblech, lassen sich aber mitunter im Vakuum ohne wesentliche Zersetzung destillieren. HARRIES, (*Ber.* **37**, (1904) 839). Ozonide von einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen s. HARRIES u. DE OSA (*Ber.* **37**, (1904) 842); ferner s. auch HARRIES u. WEIL (*Ber.* **37**, (1904) 845).

Phosphoreszenzerscheinungen. Bei der Einwirkung von Ozon auf Wasser, besonders bakterienhaltiges, beobachteten verschiedene Autoren mehr oder weniger lebhaftes Phosphoreszieren, das sie als Begleiterscheinung teils der Oxydation organischer Substanzen, teils des Ueberganges von Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff betrachten. S. hierüber THOMS (*Pharm. C.-H.* **31**, (1890) 51; *C.-Bl.* **1890** I 646); RITSERT (*C.-Bl.* **1890** II 199). — DEWAR (*C.-Bl.* **1888**, 1077) bemerkte eine Phosphoreszenzerscheinung, als er ozonisierte Luft bzw. Sauerstoff in ein evakuiertes Glasgefäß durch eine enge Oeffnung eintreten ließ. — Nach OTTO (*Compt. rend.* **123**, (1896) 1005) rührt das Leuchten bei der Berührung von Wasser und Ozon von der Gegenwart organischer Substanzen im Wasser her; die meisten organischen Substanzen sind fähig mit Ozon Phosphoreszenzerscheinungen zu geben. — DONY-HÉNAULT (*Bull. Acad. Roy. Belgique* **17**, (1903) 79) konnte die Beobachtung VILLARD's, daß mit Ozon behandelte Körper, z. B. Münzen auf lichtempfindliche Platten einwirken, bestätigen; er erklärt aber diese Erscheinung durch einen mit Lichtentwicklung verbundenen Oxydationsprozeß, dem die organischen Verunreinigungen, die den betr. Gegenständen anhaften, unterliegen. Vielleicht ist sie auch auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurückzuführen, das bekanntlich auf die photographische Platte wirkt. (Siehe unter Wasserstoffsuperoxyd.) — RICHARZ u. SCHENCK (*Sitz.-Ber. Akad. Berlin* **1903**, 1102; **1904**, 490) haben beobachtet, daß roter Phosphor und Phosphor aus Lösung in Phosphortribromid, glasige arsenige Säure (schwach), und Terpentinöl (stark) in Ozon leuchtet; ferner der Finger, welcher in einen austretenden Ozonstrom gehalten wird, ebenso Wolle, Papier, Leinwand, Watte. Ozon wirkt auf die photographische Platte und erregt die Sidotblende (nicht aber Baryumplatincyanür und Zinkoxyd) zur Fluoreszenz. Das Leuchten der Blende ist mit einer Oxydation zu Zinksulfat verbunden. Da Radiumbromid die Luft ozonisiert, muß ein — allerdings kleiner — Teil der Lumineszenz der Sidotblende (ZnS) unter der Einwirkung von Radium durch Ozon verursacht sein. Siehe hierzu auch SCHENCK u. MIHR, *Ber.* **37**, (1904) 3464. —

Eine Erklärung der Bildung und Spaltung des Ozons mit Rücksicht auf die radioaktiven Erscheinungen s. bei R. SCHENCK, *Sitz.-Ber. Akad. Berlin* **1904**, 37. Nach SCHENCK besteht die Emanation radioaktiver Stoffe möglicherweise aus Ozon, wie schon die naheliegenden Siedepunkte wahrscheinlich machen (Emanation: — 130° nach RUTHERFORD; Ozon: — 119°).

Konstitution. Aeltere Ansichten siehe bei ENGLER, *Historisch-kritische Studien über das Ozon.* Nach TRAUBE (*Ber.* **26**, (1893) 1476) ist das Ozon als Verbindung eines Moleküls mit einem Atom Sauerstoff aufzufassen:

O · O = O bzw.
```
O = O
 \ /
  O
```
(mit dreiwertigem Sauerstoff),

da bei den Reaktionen des Ozons meist nur ein Sauerstoffatom zur Wirkung gelangt, während die beiden anderen als gasförmiger gew. Sauerstoff frei werden. Wenn die Konstitution
```
O — O
 \ /
  O
```
wäre, müßten die 3 Atome bei völlig gleicher Bindung gleiche chemische Eigenschaften besitzen. — BRÜHL (*Ber.* **28**, (1895) 2864) gibt nach Analogie seiner Wasserstoffsuperoxydformel als mögliche Konstitutionsformeln an:

```
  O                           O
 / \                         // \\
O ≡ O   oder vielleicht auch O = O ,
```

ohne einen eigentlichen Beweis dafür zu erbringen.

Physiologische Wirkung und Verwendung. Nach DEWAR u. MC KENDRICK (*Pogg. Ann.* **152**, (1874) 329) verringert das Einatmen stark ozonisierter Luft die Stärke der Herzpulsationen; zugleich sinkt die Körpertemperatur des Tieres um 3—5°. Nach dem Tode findet sich das Blut in venösem Zustande. Vgl. hiermit DOGIEL (*Med. C.-Bl.* **13**, (1875) 499; *C.-Bl.* **1875**, 565). — THENARD (*Compt. rend.* **82**, (1876) 157) warnt vor der Anwendung des Ozons als Heilmittel wegen seiner äußerst schädlichen Einwirkung auf das Blut. Es verlangsamt den Puls in auffallender Weise und erniedrigt die Körpertemperatur. — Ozonisierte Luft ist in ihrer Wirkung dem Stickoxydul, ähnlich. Sie erzeugt kurze unangenehme Erregung, Schläfrigkeit und rasch vorübergehenden Schlaf. BINZ (*Med. C.-Bl.* **20**, 721; **23**, 45; — *C.-Bl.* **1882**, 810 und **1885**, 169). Siehe hierzu FILIPOW, *Pflüger's Archiv* **34**, 335; *C.-Bl.* **1885**, 169. — BINZ (a. a. O.) hat auch die Einwirkung des Ozons auf das Blut eingehend studiert (*C.-Bl.* **1882**, 810). — Ueber chronische Ozonvergiftung s. SCHULZ, *Arch. f. experim. Pathologie u. Pharmakol.* 29, 365; *C.-Bl.* **1892** I 996. — SCHULZ, SONNTAG (*Z. f. Hyg.* 8, (1890) 95) und DE CHRISTMAS (*Ann. de l'inst. Pasteur* 7, (1893) 689; *C.-Bl.* **1894**, I 520) sprechen sich gegen die Verwendung von Ozon als Desinfiziens aus, da ozonisierte Luft erst bei einem Gehalt von 13.53 mg Ozon im Liter eine bakterientötende Wirkung zu zeigen beginnt, ohne jedoch immer sicher zu wirken. S. ferner KOWALKOWSKY,

Z. f. Hygiene **9**, (1890) 89. — Nach FRÖHLICH (*Prometheus* 2, (1891) 625; *C.-Bl.* **1891**, II 523) wirkt Ozon auf Tiere sehr energisch, auf Pflanzen so gut wie gar nicht ein. Regenwürmer werden durch einen Strom von Ozon augenblicklich getötet. — Nach LABBÉ u. OUDIN (*Compt rend.* **113**, (1891) 141) läßt sich Luft, die 0.11—0.12 mg Ozon im Liter enthält, ohne den geringsten Nachteil einatmen; es soll dabei sogar der Oxyhämoglobingehalt des Blutes schon nach 10—15 Minuten steigen, wenn er unternormal war.

Ozon verhindert die Fäulnis von Fleisch, Milch usw. und eignet sich deshalb als Konservierungsmittel. BOILLOT (*Compt. rend.* **81**, (1875) 1258). — Ozon besitzt das Vermögen, Pflanzenfarbstoffe zu bleichen, in höherem Maße als Chlor oder Brom; es kann deshalb als Entfärbungsmittel Verwendung finden. HOUZEAU (*Compt. rend.* **75**, (1872) 349). BOILLOT (*Compt. rend.* **80**, (1875) 1167); s. auch SIEMENS u. HALSKE, *Patentbl.* **16**, (1895) 96. — Ozon wurde vorgeschlagen zur Anwendung in der Seifenfabrikation (VILLON *C.-Bl.* **1893**, I 1051), zum Altmachen von Spirituosen (*C.-Bl.* **1891**, II 272), zur Reinigung von Brauereigefäßen, zum Reinigen und Bleichen von Oelen usw. (ENGLEDUE, *C.-Bl.* **1899**, I 457), zur Verwendung in der Zuckerindustrie (FRADISS *C.-Bl.* **1899**, I 1301). — Das Ozon eignet sich besonders zur Sterilisation von Trinkwasser, da es fast alle Bakterien tötet, ohne daß dabei das Wasser durch irgend ein fremdes Element, das schädlich wirken könnte, verunreinigt wird. S. CALMETTE (*Ann. de l'inst. Pasteur* **13**, (1889) 344); WEYL (*C.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk.* I, **26**, (1899) 15). ERLWEIN (*Journ. Gasbel.* **44**, (1901) 552) beschreibt eine von SIEMENS u. HALSKE aufgestellte Wassersterilisierungsanlage. Nach OHLMÜLLER u. PRALL (*Arbb. Kais. Ges.-A.* **18**, (1902) 417), sowie SCHÜDER u. PROSKAUER (*Z. Hyg.* **41**, (1902) 227; **42** (1903) 293) werden bei der Ozonisation von Trinkwasser in den Anlagen von SIEMENS u. HALSKE Typhus- und Cholerakeime vollständig abgetötet.

Nachweis. Ueber den Nachweis des Ozons in der Atmosphäre siehe unter „Vorkommen". Jodkaliumstärkepapier wird durch alle oxydierenden Stoffe gefärbt, ist also kein sicheres Reagenz auf Ozon. Thalliumpapier wird durch Wasserstoffsuperoxyd nicht gebräunt, wohl aber durch salpetrigsaure Dämpfe; bei längerer Einwirkung letzterer verschwindet die Bräunung infolge der Bildung von Thalliumnitrat. Die Bräunung durch Ozon ist aber selbst bei Gegenwart von salpetriger Säure beständig. HOUZEAU's Jodkalium-Lakmuspapier ist kein sicheres Reagenz. Ein solches ist dagegen eine verdünnte Lösung von benzolsulfonsaurem Azo-α-naphtylamin Seine rote Farbe wird durch Ozon im Lichte gelb und weder Sulfanilsäure, noch Naphtylamin in essigsaurer Lösung stellt die rote Farbe wieder her. Die Reaktion ist auch bei Gegenwart geringer Mengen von salpetriger Säure sicher. ILOSVAY DE N. ILOSVA, (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 2, (1889) 360). — Ueber die Reaktion des Ozons auf Guajakharz s KOWALEWSKY (*C.-Bl.* **1889**, I 289). — P. THENARD (*Compt. rend.* **75**, (1872) 174) schlägt vor, Ozon auf eine titrierte Lösung von arseniger Säure in Salzsäure einwirken zu lassen, und mit Permanganat zurückzutitrieren. Siehe hierzu LADENBURG, (*Ber.* **36**, (1903) 115). — Eine Methode zur Bestimmung von Ozon neben Chlor, salpetriger Säure usw. s. TOMMASI (*Chem. N.* **29**, (1874) 284). — Ueber die Einwirkung von Licht und Kohlensäure auf ozonoskopisches Jodkaliumpapier s. PELLAGRI, *Ber.* **10**, (1877) 1383. — Nach BÖTTGER (*Jahresber. phys. Ver. Frankfurt a. M.* **1878—79**, 17; *C.-Bl.* **1880**, 719) soll ein mit säurefreier Goldchloridlösung getränkter Papierstreifen durch Ozon intensiv dunkelviolett gefärbt werden, während salpetrige und Salpetersäure keine Reaktion hervorrufen. — Nach ENGLER u. WILD (*Ber.* **29**, (1896) 1940) wird Papier, das mit einer konz. Lösung von Manganchlorid getränkt ist, von Ozon unter Bildung von Mangandioxyd gebräunt, nicht aber von Wasserstoffsuperoxyd und salpetriger Säure. Es erleidet aber durch Ammoniak, Ammonkarbonat, Chlor, unterchlorige Säure Bräunung, außerdem ist es ziemlich unempfindlich. — ERLWEIN u. WEYL geben eine Methode zur Unterscheidung des Ozons von salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd mittels salzsauren m-Phenylendiamins an, (*Ber.* **31** (1898) 3158). — Zur quantitativen Bestimmung des Ozons mittels Jodkalium s. TECLU, (*Z. anal. Chem.* **39**, 1900) 103). — BRUNCK empfiehlt zwar (*Ber.* **33**, (1900) 1832), 2999 eine mit der berechneten Menge Säure angesäuerte ca. $^1/_5$ normale Jodkaliumlösung zur Absorption des Ozons zu verwenden, bestätigt aber später (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 894) die entgegenstehende Angabe LADENBURG u. QUASIG's (*Ber.* **34**, (1901) 1184; **36**, (1903) 115), daß man das Ozon nur dann genau titrieren kann. wenn man das Gas in die neutrale Jodkaliumlösung eintreten läßt und erst vor dem Titrieren ansäuert; andernfalls erhält man Werte, die um ca. 50 % zu hoch sind. — Einen mikrochemischen Nachweis des Ozons mittels Lakmusseide siehe bei EMICH, (*Monatsh. f. Chem.* **22**, (1901) 670).

Antozon. Positiv-aktiver Sauerstoff. Atmizon. — Nach SCHÖNBEIN existiert außer dem Ozon, welches er als negativ-aktiven Sauerstoff betrachtet, auch noch ein positiv-aktiver Sauerstoff, das Antozon. Er nahm dasselbe früher nur in Verbindungen, Antozoniden, existierend an, betrachtete aber später das aus Baryumhyperoxyd durch Schwefelsäure entwickelte Gas als antozonhaltig. — Nach MEISSNER bildet sich bei jeder Art der Ozonbildung auch freies Antozon, während SCHÖNBEIN nicht die Bildung von freiem Antozon, sondern in der Regel nur die eines Antozonides (Wasserstoffhyperoxyd) angenommen zu haben scheint; über den Vorgang bei der Ozonisierung des trocknen Sauerstoffs hat er

sich nicht ausgesprochen. Er führt als unterscheidende Merkmale für das Antozon folgende Reaktionen an: 1. Antozon, aus Baryumhyperoxyd bereitet, bildet mit Wasser eine geringe Menge Wasserstoffhyperoxyd, was Ozon nicht tut. — 2. Antozon bräunt Manganoxydulsalze nicht. — 3. Es bildet aus Bleiessig kein Bleihyperoxyd. — 4. Es entfärbt durch Ozon gebräuntes Manganoxydul- und Bleiessigpapier, während Ozon dieselben unverändert läßt. — 5. Das Antozon reduziert Uebermangansäure zu Oxydul, Chromsäure in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung zu Oxyd. — 6. Es bläut eine Mischung von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung. — 7. Antozon wirkt nicht oxydierend auf gelöste salpetrigsaure Salze. — 8. Antozon polarisiert das Platin zwar negativ, aber gegen Ozon positiv. — In anderen Eigenschaften, wie im Geruch, in der Fähigkeit Jodkaliumstärke zu bläuen usw. sind Ozon und Antozon einander bis zur Verwechslung gleich. SCHÖNBEIN.

Den meisten dieser Angaben stehen direkt widersprechende anderer Forscher und zum Teil SCHÖNBEIN's selbst gegenüber: Zu 1. Ozon bildet bei Gegenwart von Stickstoff oder anderen oxydierbaren Körpern ebenfalls Wasserstoffhyperoxyd. v. BABO. — Zu 2. Das aus Baryumhyperoxyd durch Schwefelsäure entwickelte Gas bräunt Manganoxydulsalze. HOUZEAU. — Zu 3. Es oxydiert Bleioxyd zu Mennige. HOUZEAU. — Mit Bleiessig bildet das „Antozonid" Wasserstoffhyperoxyd anfangs etwas Bleihyperoxyd, welches es dann wieder reduziert. SCHÖNBEIN (I, 48). Wasserstoffhyperoxyd bildet mit Bleioxyd Bleihyperoxyd. STRUVE (*Zeitschr. Chem.* 12, 274). — Zu 4. Mit Bleihyperoxyd gefärbtes Papier wird auch in stark ozonisierter Luft entfärbt. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 75, 88). — Zu 8. Antozon polarisiert das Platin nicht. MEISSNER.

SCHÖNBEIN nimmt an, daß bei der Elektrolyse des Wassers ursprünglich aller Sauerstoff des letzteren als Ozon und Antozon ausgeschieden werde, die aber zum größten Teil zu gewöhnlichem Sauerstoff sich ausgleichen, so daß man fast nur diesen und nur wenig Wasserstoffhyperoxyd und Ozon erhalte. — Nach MEISSNER wird dagegen, wenigstens bei völliger Trockenheit der Gase, die Haltbarkeit des für sich sehr unbeständigen Antozons durch die Gegenwart des Ozons erhöht. Aus einem Gemenge von Antozon und Ozon kann nach ihm letzteres durch Jodkalium oder alkalische Pyrogallussäurelösung entfernt werden, da er im Gegensatz zu SCHÖNBEIN annimmt, daß Antozon auf diese nicht wirke. Er betrachtet ebenfalls Antozon als identisch mit dem durch Vitriolöl aus Baryumhyperoxyd entwickelten Gase, nur daß es nicht wie letzteres Jodkalium zersetze und nicht rieche; doch soll dieses seinen Geruch durch Nebelbildung in feuchter Luft auch einbüßen. Ozon vermag nach ihm den Stickstoff nicht zu oxydieren, Antozon allein wahrscheinlich auch nicht, wohl aber beide zusammen bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Abwesenheit anderer oxydierbarer Körper. Als besondere Eigentümlichkeit schreibt er dem Antozon die Fähigkeit zu, mit Wasser Nebel zu bilden; wird diesen Nebeln durch trocknende Substanzen das Wasser entzogen, so kann das getrocknete Antozon beim Durchleiten durch Wasser wieder Nebel bilden. Ozonisierte Luft bildet dieselben am besten, ozonisierter Sauerstoff erst nach Entfernung des Ozons. — Nach v. BABO, welcher Antozon niemals wahrnehmen konnte, entstehen diese Nebel stets, wenn trocknes Ozon auf irgend eine Weise in Gegenwart von Wasser zerstört wird; sie enthalten dann nachweislich meistens Wasserstoffhyperoxyd und zeigen daher die dem Antozon oder Atmizon zugeschriebenen Eigenschaften. Aber nicht alle Nebel, die bei Ozonzerstörung auftreten, sind Wasserstoffhyperoxyd; sie können auch durch Salpetersäure, eine Jodverbindung usw. hervorgebracht sein; in den bei Behandlung des Baryumhyperoxyds mit Schwefelsäure auftretenden Nebeln findet man spektroskopisch Baryt. v. BABO. — v. HELMHOLTZ und RICHARZ (*Ann. Phys. Wied.* [2] **40**, (1890) 198) versuchten nachzuweisen, daß bei der Zerstörung des Ozons eine Sauerstoffmodifikation entstehe, die mit MEISSNER's Atmizon Aehnlichkeit zeigt und vielleicht aus freien Sauerstoffionen besteht. ENGLER und WILD (*Ber.* **29**, (1896) 1929) zeigten dagegen, daß die Nebel, welche desozonisierte Luft bei Gegenwart von Wasserdampf bildet, weder durch Wasserstoffsuperoxyd noch durch eine dritte Sauerstoffmodifikation bedingt sind. Je nachdem die Desozonisation durch Jodkaliumlösung, schweflige Säure, Ammoniak, blanke Metalle usw. stattgefunden hat, enthält das desozonisierte Gas Jodsäure-, Schwefelsäureanhydrid, Ammonitrat oder Metalloxyde in feinster Suspension und kann durch Waschflaschen nur schwer von diesen Stoffen befreit werden, wohl aber durch Filtration durch eine dichte Schicht von Glaswolle. — Die bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkaliumlösung auftretenden Nebel enthalten ein auf Kaliumarsenit einwirkendes Jodoxyd. GARZAROLLI-THURNLACKH (*Monatsh. f. Chem.* 22, (1901) 955).

Antozonide sind nach SCHÖNBEIN diejenigen Hyperoxyde, welche nie unter irgend welchen Umständen mit Salzsäure oder irgend einem salzsauren Salze Chlor entwickeln, Wasserstoffhyperoxyd nicht zersetzen, Guajaktinktur nicht bläuen, sondern die durch Ozon und Ozonide gebläute entfärben: Wasserstoffhyperoxyd, die Hyperoxyde der Alkalien und Erdalkalien, ferner eine große Zahl organischer Körper, und zwar 1. solche, welche mit dem Sauerstoff im Sonnenlicht auch ohne Gegenwart von Wasser Wasserstoffhyperoxyd bilden: Aether, Holzgeist, Weingeist, Amylalkohol, Aceton; 2. solche, die mit Wasser, besonders im Sonnenlichte, Wasserstoffhyperoxyd bilden: alle flüssigen Kohlenwasserstoffe,

vorzugsweise die Camphene, Bittermandelöl, Zimmtöl und andere sauerstoffhaltige Oele, Oelsäure, Lebertran, Krotonöl. Fichtenharz, Mastix, Sandarac, Bernstein, Dammar, Kopal und andere Harze enthalten Antozon. Die Antozonide zersetzen Jodkalium, oxydieren Eisenoxydulsalze zu Oxydsalzen, Schwefelmetalle zu schwefelsauren Salzen, entfärben Indiglösung, oxydieren Arsen zu Arsensäure, aber nicht Antimon. SCHÖNBEIN. Terpentinöl, welches an der Luft Sauerstoff aufgenommen hat, oder mit Terpentinöldämpfen erfüllte Luft, oxydiert schweflige Säure zu Schwefelsäure, Manganoxydulhydrat und Bleioxyd zu Hyperoxyd, Zinn- und Eisenoxydulhydrat zu Oxyd; ähnlich wirken auch andere der bereits angeführten Körper. KUHLMANN. Terpentinöl erlangt an der Luft, auch ohne Einwirkung des Sonnenlichtes oxydierende Eigenschaften, entfärbt Indiglösung, oxydiert pyrogallussaures Kali, Zucker bei Gegenwart von Kalkhydrat zu Oxalsäure, Quecksilber anscheinend zu Oxydul. Es enthält den Sauerstoff in dreierlei Form, bloß absorbiert, etwa $^1/_5$ Maß, aktiv, wahrscheinlich in Form einer wenig festen Verbindung, $^1/_2$ Maß [bis 5.1 % seines Gewichts, SCHÖNBEIN], und nicht mehr wirksam, als Harz. Eine Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon ist unerwiesen und nicht erforderlich zur Erklärung der Erscheinungen. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 58, 426). Auch HOUZEAU nimmt im Terpentinöl, welches nach ihm das 16 fache Maß Sauerstoff verschlucken kann, ohne gesättigt zu sein, nicht Ozon an, sondern eine leicht zersetzbare Sauerstoffverbindung. — Wenn das sogenannte ozonisierte Terpentinöl Ozon absorbiert enthielte, so müßte es, da bei den Oxydationen durch Ozon ein diesem gleiches Volum gewöhnlicher Sauerstoff zurückbleibt, bei der Einwirkung auf Jodkalium entweder Sauerstoffgasbläschen entwickeln oder nachher Sauerstoffgas gelöst enthalten, welches sich durch Behandlung mit Wasserstoffgas austreiben und nachweisen ließe. Beides scheint (nach noch nicht völlig zu Ende geführten Versuchen) nicht der Fall und daher der wirksame Sauerstoff des Terpentinöls kein Ozon zu sein. WOLFFENSTEIN (*Pogg.* **139**, 320). — Wasserstoffhyperoxyd und antozonisiertes Terpentinöl bilden mit Bleiessig Bleihyperoxyd, ersteres aus Manganoxydulhydrat Manganhyperoxyd, obgleich diese Ozonide sind; mit einem Ueberschuß des Antozonids zersetzen sie sich wieder. Die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium, Entfärbung von Indigolösung, Bläuung von Guajaktinktur [vgl. oben], welche sie für sich allein nur langsam bewirken, geht auf Zusatz von Eisenoxydulsalzen, Blutkörperchen oder Malzauszug rasch vor sich. Ebenso wirkt Zusatz von Platinmohr oder wenig Bleiessig. Die Wirkung der Blutkörperchen, wasserstoffhyperoxydhaltige Guajaktinktur zu bläuen, kommt auch vielen anderen stickstoffhaltigen tierischen und pflanzlichen Substanzen zu, wie Speichel, Schleim der Schleimhäute, Kleber, Diastase, Emulsin, Myrosin. — Diese, sowie zahlreiche andere Ausnahmen und Widersprüche gegen die Regel sind nach SCHÖNBEIN dahin zu erklären, daß der positive Sauerstoff der Antozonide durch jene Substanzen in negativen umgewandelt wird und als solcher dann oxydierend wirkt. Nimmt man nur solche Umwandlungen an, so findet von der Regel, daß zur Oxydation desselben Körpers immer dieselbe Art Sauerstoff erforderlich sei, keine Ausnahme statt. SCHÖNBEIN.

Natur des Ozons. SCHÖNBEIN nahm anfangs an, das Ozon sei entweder eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs als das Wasserstoffhyperoxyd, oder ein einfacher Stoff, der, vielleicht mit Wasserstoff verbunden, dem Wasser und dem Wasserdampfe der Luft beigemengt sei; er betonte dabei, wie auch später stets, die Aehnlichkeit mit Chlor und Brom. DE LA RIVE hatte die Vermutung ausgesprochen, daß der Geruch des Ozons von Metalloxydteilchen der Anode oder des Konduktors herstamme. SCHÖNBEIN widerlegte dies und nahm darauf an, das Ozon sei ein Bestandteil des Stickstoffs. FISCHER zeigte, daß dies nicht der Fall sei und daß man durch Elektrizität und durch langsame Verbrennung von Phosphor aus reinem Sauerstoff Ozon erhalten könne; er hielt dasselbe übrigens je nach den verschiedenen Bildungsweisen für verschieden. DELARIVE u. MARIGNAC sprachen sodann die Ansicht aus, daß das Ozon, welches sie ebenfalls durch Elektrisierung des reinen Sauerstoffs erhalten hatten, elektrisch modifizierter Sauerstoff sei. SCHÖNBEIN dagegen hielt noch längere Zeit seine inzwischen wieder aufgenommene Ansicht fest, es sei eine besondere Oxydationsstufe des Wasserstoffs; später betrachtete er es ebenfalls als allotropischen oder erregten Sauerstoff. Daß wenigstens elektrisch dargestelltes Ozon nur eine Modifikation des Sauerstoffs sei, wurde auch durch FREMY u. BECQUEREL nachgewiesen, indem sie reinen Sauerstoff durch Elektrizität unter gleichzeitiger Absorption des gebildeten Ozons vollständig in letzteres umwandelten. — Aus ähnlichen Versuchen wie die, welche früher schon WILLIAMSON veranlaßt hatten, das elektrolytisch entwickelte Ozon für Wasserstoffhyperoxyd zu halten, folgerte BAUMERT, daß das elektrolyische Ozon ein höheres Wasserstoffhyperoxyd HO^3 (= H^2O^3) sei und daß das aus trocknem Sauerstoff durch Elektrizität bereitete Ozon seinen Geruch wahrscheinlich der Bildung dieser Verbindung aus der Feuchtigkeit der Luft verdanke. ANDREWS widerlegte dies indessen und zeigte, daß durch die verschiedenen Bereitungsweisen das gleiche Ozon erhalten werde, was SORET später bestätigte, indem er zugleich nachwies, daß BAUMERT's Resultate durch die gleich anfangs von MARIGNAC vermutete Fehlerquelle (Beimischung von Wasserstoffgas) veranlaßt seien. — ANDREWS u. TAIT machten die Beobachtung, daß der Sauerstoff bei der Ozonisierung sein

Volumen vermindere und schrieben dem Ozon anfangs das 4fache spez. Gew. des Sauerstoffs zu; aus einer geringen Volumverminderung, die sie bei Einwirkung von Jod und Jodkalium beobachtet hatten (entgegen der früheren Angabe, daß keine Volumänderung stattfinde), glaubten sie später schließen zu müssen, daß entweder das spez. Gew. das 60fache von dem des Sauerstoffs betrage, oder daß, was ihnen wahrscheinlicher schien, der Sauerstoff ein zusammengesetztes Gas sei. Soret und v. Babo u. Claus zeigten endlich, daß bei der Einwirkung des Ozons auf oxydierbare Körper gar keine Volumänderung stattfinde (I, 42) und daß man daher annehmen müsse, es bestehe aus mehreren Atomen Sauerstoff, zu einem Molekül vereinigt. Dasselbe hatte Tyndall bereits früher aus dem Absorptionsvermögen des Ozons für strahlende Wärme geschlossen, welche viel größer ist, als die irgend eines elementaren Gases. Delarive (*Traité d'électricité* 2, 417. — *N. Arch. ph. nat.* **19**, 294) und später Clausius (*Pogg.* **103**, 644; *J. B.* **1858**, 61) hatten die Hypothese aufgestellt, der gewöhnliche Sauerstoff bilde Moleküle von je zwei Atomen, das Ozon dagegen bestehe aus einzelnen Sauerstoffatomen, während Weltzien die entgegengesetzte Annahme machte. Clausius modifizierte jetzt seine Ansicht dahin, das Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs bestehe aus gepaarten Atomen, und das des Ozons werde daraus durch Hinzutreten von einem oder mehreren ungepaarten Atomen gebildet, die in letzterem Falle so gelagert seien, daß sie nicht miteinander in Berührung ständen. — Soret fand seine früher schon ausgesprochene Vermutung, es existiere zwischen den Molekülen des Sauerstoffs und Ozons das einfache Verhältnis, daß erstere aus 2, letztere aus 3 Atomen beständen und daß daher auch das spez. Gew. des Ozons das anderthalbfache des Sauerstoffs sei, annähernd bestätigt durch Versuche über die durch Terpentinöl und Zimmtöl, welche nach ihm das Ozon völlig absorbieren, bewirkte Volumverminderung des ozonhaltigen Sauerstoffs und sicherer durch eine Untersuchung über das aus der Diffusionsgeschwindigkeit des ozonhaltigen im Vergleich zu chlorhaltigem Sauerstoff berechnete spez. Gew. des Ozons. Letztere ergab unter der Voraussetzung, das Volum des Ozons betrage das Doppelte von dem, welches der durch Jodkalium absorbierbare Sauerstoff in Gasform einnehmen würde, die Diffusionsgeschwindigkeit des Chlors zu 0.8382 von der des Ozons, wenig abweichend von $\frac{\sqrt{1.658}}{\sqrt{2.44}} = 0.8243$; das Ozon hat demnach wahrscheinlich das anderthalbfache spez. Gew. des Sauerstoffs = 1.658 und besteht aus 3 Atomen Sauerstoff, wenn der gewöhnliche Sauerstoff aus zweien besteht.

Ausgehend von der Schwierigkeit oder Unmöglichkeit, ein völlig stickstoffreies Gas darzustellen, hat Dubrunfaut (*Compt. rend.* **69**, 1245; **70**, 159) die ältere Ansicht wieder aufgenommen, daß die dem Ozon zugeschriebenen Reaktionen von einem Gehalt des Sauerstoffs an Oxydationsstufen des Stickstoffs herrühren. Er glaubt auf diese Weise alle Erscheinungen erklären zu können, scheint dabei aber die meisten nach 1861 veröffentlichten Untersuchungen nicht berücksichtigt zu haben.

Nachdem Schönbein schon früher die Ansicht ausgesprochen hatte, alle oder doch die meisten Oxydationen beruhten auf vorgängiger Ozonbildung, durch aktivierenden Einfluß der oxydierbaren oder anderer Körper bewirkt, erweiterte er dieselbe 1858 dahin, daß er zwei gegensätzliche allotropische Zustände des Sauerstoffs außer dem gewöhnlichen inaktiven annahm: negativ-aktiven Sauerstoff oder Ozon und positiv-aktiven oder Antozon. Bei jeder Oxydation oder Verbrennung findet nach ihm zunächst eine Polarisation und Zerlegung des gewöhnlichen Sauerstoffs statt; der oxydierbare Körper verbindet sich mit dem Ganzen oder einem Teil des Ozons, während das Antozon mit Wasser oder einem wasserstoffhaltigen Körper Wasserstoffhyperoxyd oder mit einem Teil des sich oxydierenden Körpers ein sonstiges Antozonid bildet. Bei der Elektrolyse des Wassers wird aller Sauerstoff desselben als Ozon und Antozon ausgeschieden; aber der größte Teil derselben gleicht sich zu gewöhnlichem Sauerstoff aus, während nur eine geringe Menge Ozon frei auftritt und eine entsprechende Menge Antozon Wasserstoffhyperoxyd bildet, dessen Auftreten bei der Elektrolyse Meidinger (*Ann. Pharm.* **88**, 57; *J. B.* **1853**, 282) zuerst beobachtet hatte. Meissner trat dieser Auffassung vollständig bei und nahm auch das Vorhandensein freien Antozons im durch Elektrizität oder durch Phosphor dargestellten ozonhaltigen Sauerstoff an. Es müßten hiernach immer gleiche Mengen Ozon und Antozon sich bilden. Nach Schönbein findet dies in einigen Fällen statt; so wird z. B. bei der Oxydation von Bleiamalgam durch Luft und schwefelsäurehaltiges Wasser gleich viel Sauerstoff zur Bildung von Bleioxyd und Wasserstoffhyperoxyd verwandt, was er als Beweis für vorgängige Bildung von gleichen Mengen Ozon und Antozon betrachtet. In vielen Fällen findet dies aber nachweislich nicht statt. Bei der Elektrolyse des Wassers wächst nach C. Hoffmann (*Pogg.* **132**, 607; *J. B.* **1867**, 130) mit dem Gehalt an Schwefelsäure die Menge des gebildeten Wasserstoffhyperoxydes weit stärker als die des Ozons; während reines Wasser nur Spuren Ozon und kein Wasserstoffhyperoxyd, eine Mischung von 1 Maß Vitriolöl und 20 Maß Wasser etwa gleiche Mengen von beiden liefert, verhält sich bei einer Mischung von 1 Maß Säure und 3 Maß Wasser der wirksame Sauerstoff im Ozon zu dem im Wasser-

stoffhyperoxyd wie 0.28 : 6. — v. BABO und v. BABO u. CLAUS fanden bei der Ozonisation reinen Sauerstoffs durch Elektrizität niemals eine Andeutung von einem wie Antozon sich verhaltenden Körper. Bei Gegenwart von Chromsäure in der Ozonisationsröhre, welche nach den Ansichten SCHÖNBEIN's und MEISSNER's auf das Antozon wirken und es dadurch verhindern müßte, sich mit dem gebildeten Ozon zu gewöhnlichem Sauerstoff auszugleichen, fand keine Beschleunigung oder Verstärkung der Ozonisation statt. v. BABO u. CLAUS. — Nach Behandlung von ozonisiertem Sauerstoff mit Jodkalium, welches nach MEISSNER demselben nur Ozon entzieht und das Antozon zurückläßt, zeigte derselbe beim Erhitzen keine Volumänderung, verhielt sich also wie gewöhnlicher Sauerstoff. SORET.

Die Annahme von sogenannten Ozoniden und Antozoniden und eines entgegengesetzten Verhaltens des darin enthaltenen Sauerstoffs ist nur haltbar unter der Voraussetzung, daß Ozon und Antozon sich sehr leicht ineinander verwandeln, da sehr häufig die als Ozonide betrachteten Verbindungen durch Antozonide, so wie diese durch jene gebildet werden. Auch ist die Annahme eines Antozons zur Erklärung der Vorgänge nicht erforderlich. Nach BRODIE (*Pogg.* **121**, 372; *J. B.* **1863**, 315) beruht die Verschiedenheit der Eigenschaften, welche der Sauerstoff in seinen verschiedenen Verbindungen zeigt, nicht auf der Existenz wesentlich verschiedener Varietäten desselben, sondern darauf, daß sein Verhalten sich nach der Natur der Substanzen ändert, mit denen er verbunden ist und auf die er wirkt. So ist Acetylhyperoxyd dem Wasserstoffhyperoxyd analog, wandelt wie dieses Baryt in Baryumhyperoxyd, Ferrocyankalium in Ferridcyankalium um, oxydiert Manganoxydulhydrat, scheidet aus Jodkalium Jod aus, reduziert aber nicht Chromsäure und Uebermangansäure in saurer Lösung. Benzoylhyperoxyd, welches mittels Baryumhyperoxyd dargestellt wird, zersetzt Baryumhyperoxyd unter Sauerstoffentwicklung, wenn es in Wasser damit gemischt wird. — Nach SCHÖNBEIN soll die wesentlichste Eigenschaft der Antozonide die sein, daß sie unter keiner Bedingung mit Salzsäure Chlor entwickeln, sondern Wasserstoffhyperoxyd bilden. Aber Baryumhyperoxyd gibt mit sehr konzentrierter Salzsäure Chlor, mit verdünnter Wasserstoffhyperoxyd. BRODIE (*Lond. R. Soc. Proc.* **11**, 442; *J. B.* **1861**, 105). Auch WELTZIEN erhielt daraus bei Anwendung trockner Salzsäure Chlor. Er sucht die verschiedene Wirkung der Hyperoxyde durch Annahme einer verschiedenen Konstitution derselben zu erklären, indem er z. B. Manganhyperoxyd als mangansaures Manganoxydul betrachtet. — Nach BLOMSTRAND (*Die Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869, 178) beruht die Verschiedenheit des Verhaltens von Manganhyperoxyd und Baryumhyperoxyd gegen Salzsäure wahrscheinlich darauf, daß das Mangan ein vieratomiges Chlorid zu bilden vermag, welches sich dann sogleich in zweiatomiges Chlorid und Chlor zersetzt, das Baryum aber nicht, weshalb hier der Sauerstoff zur Bildung von Wasserstoffhyperoxyd verwendet wird. — Das Wasserstoffhyperoxyd kann oxydierend oder reduzierend wirken, je nachdem in der Lösung des anderen Körpers die Bedingungen zur Bildung von Verbindungen einer niederen oder einer höheren Oxydationsstufe desselben oder überhaupt zum Bestehen der letzteren gegeben sind. So oxydiert es Chromoxyd zu Chromsäure in alkalischer, reduziert Chromsäure zu Oxyd und Mangansäure zu Oxydul in saurer Lösung, oxydiert Eisen-, Kupfer-, Quecksilberoxydul zu Oxyd in saurer Lösung, Brom- und Jodwasserstoff zu Brom oder Jod und Wasser, Chlorwasserstoff zu Chlor oder unterchloriger Säure und Wasser, Ferrocyanwasserstoff zu Ferridcyanwasserstoff, wandelt aber in alkalischer Lösung Ferridcyankalium in Ferrocyankalium, Jod in Jodwasserstoff um. LENSSEN (*J. pr. Chem.* **81**, 276; *J. B.* **1860**, 67). — Die Annahme eines gegensätzlichen Zustandes des Sauerstoffs in verschiedenen Oxyden scheint daher nicht zulässig zu sein.

Ozonsäure. BAEYER u. VILLIGER (*Ber.* **35**, (1902) 3038) beobachteten, daß trocknes, gepulvertes Aetzkali durch Ozon sofort intensiv orangebraun gefärbt wird. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung unter starker Gasentwicklung. 40 %ige Kalilauge, die sich in einem Kältegemisch befindet, nimmt beim Einleiten ozonisierten Sauerstoffs eine intensive orangebraune Färbung an, welche beim Herausnehmen aus dem Kältegemisch schnell verschwindet. Rubidiumhydroxyd verhält sich ähnlich; Natriumhydroxyd wird nur schwach gelb gefärbt. Als Ursache der Färbung nehmen BAEYER u. VILLIGER die Bildung *ozonsauren* Kaliums an, das wahrscheinlich identisch ist mit dem Kaliumtetroxyd und als Salz der *Ozonsäure* O_4H_2 ($= O_3 + H_2O$) zu betrachten ist. — Die Ozonsäure ist identisch mit dem hypothetischen Hydrotetroxyd. BACH (*Ber.* **35**, (1902) 3424). — S. auch GRÄFENBERG, *Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 355.

Die atmosphärische Luft.

Ueber die ältere *Literatur* und über die *Geschichte* der atmosphärischen Luft s. diesen Bd. unter „Sauerstoff“ und „Stickstoff“. Ausführlichere Darstellungen der Ansichten über das Wesen der atmosphärischen Luft von den ältesten Zeiten bis auf die Entdeckungen SCHEELE's, PRIESTLEY's und LAVOISIER's finden sich bei H. KOPP, *Geschichte der Chemie*, 3. Teil, S. 188 bis 206 (Braunschweig 1845) und E. CHEVREUL, *Note historique sur les manières diverses dont l'air a été envisagé dans ses relations avec la composition des corps* (*Compt.*

rend. 59, (1864) 973 bis 982 und 60, (1865) 497—512). — Eine wesentliche Erweiterung unserer Kenntnisse über die Zusammensetzung der Luft brachte die Endeckung des Argons (durch Rayleigh u. Ramsay 1894), und seiner Begleiter Neon, Krypton und Xenon (durch Ramsay u. Travers, 1898); s. hierüber unter „Argon".

Zusammensetzung der Luft. Die atmosphärische Luft ist im wesentlichen ein Gemenge von ca. 1 Volumteil Sauerstoff mit 4 Volumteilen Stickstoff; sie enthält außerdem noch geringe Mengen anderer Gase, nämlich Argon, sowie dessen Begleiter Neon. Krypton, Xenon und Helium, ferner Kohlensäure, Wasser (in dampfförmigem Zustand, wie in flüssigem und festem als Regen, Nebel, Schnee usw.), flüchtige Stickstoffverbindungen (Ammoniak bzw. Ammoniumkarbonat, -nitrit und -nitrat) als regelmäßige Bestandteile. Akzessorisch finden sich darin alle gasförmigen Stoffe, die dem Erdboden entströmen (vulkanische und andere Gasexhalationen, die gasförmigen Produkte der Verbrennung, Fäulnis usw.) und welche durch die Industrie hineingelangen; ferner auch feste schwebende Bestandteile wie Ruß, Staub (sowohl tellurischen als auch kosmischen Ursprungs), Chlornatrium und andere Salze in fein verstäubtem Zustande (aus dem Meerwasser), Mikroorganismen (Bakterien) usw.

Da das Verhältnis zwischen Sauerstoff und Stickstoff in der Luft unter den verschiedensten Umständen sehr nahe konstant gefunden wurde, glaubten Prout, Döbereiner, Thomson und andere ältere Forscher, daß die Luft eine chemische Verbindung aus 1 Volumteil Sauerstoff und 4 Volumteilen Stickstoff sei. Gegen diese Anschauung spricht aber das ganze chemische und physikalische Verhalten der Luft. Der Luftsauerstoff verhält sich bei Oxydationen genau wie Sauerstoff, der mit einem beliebigen indifferenten Gase verdünnt ist. Durch bloßes Mischen der Komponenten erhält man ein der Luft vollkommen gleichwertiges Gas, ohne daß dabei irgend eine thermische Erscheinung, wie sie sonst die Bildung chemischer Verbindungen begleiten, zu beobachten wäre. Schließlich kann man die Bestandteile der Luft durch rein physikalische Prozesse (Diffusion, verschiedene Löslichkeit in Wasser, fraktionierte Verdampfung) voneinander trennen.

Die Luft in den Hohlräumen des Bodens weist, namentlich in der Nähe verwesender organischer Stoffe, einen geringeren Sauerstoff- und einen höheren Kohlensäuregehalt auf als die Luft der freien Atmosphäre. — Die im Wasser gelöste Luft zeigt gleichfalls ein abweichendes Verhältnis im Gehalt an Sauerstoff und Stickstoff wegen der verschiedenen Löslichkeit der beiden Gase.

Da es sehr wahrscheinlich ist, daß in früheren Erdperioden die Zusammensetzung der Atmosphäre eine andere war als gegenwärtig (s. auch über den Ursprung des Sauerstoffs in der Atmosphäre nach Phipson S. 2) ist es von großer Wichtigkeit, die genaue Zusammensetzung der Atmosphäre sowie die etwaigen Schwankungen darin und ihre Ursachen zu ermitteln, um einwandfrei Grundlagen für spätere Vergleichungen zu gewinnen. Dies gilt besonders von den Bestandteilen der Luft, deren Vorhandensein und Menge Existenzbedingungen des gegenwärtigen organischen Lebens sind, vom Sauerstoff, der Kohlensäure und dem Wasserdampfe.

Sauerstoff- und Stickstoffgehalt. — Zur Bestimmung des Gehaltes der Luft an Sauerstoff und Stickstoff wurden schon von Scheele, Lavoisier, Cavendish, Dalton, Gay-Lussac und Humboldt, Davy, Saussure u. a. nach verschiedenen Methoden zahlreiche Analysen ausgeführt. Wenngleich viele dieser Bestimmungen dem wahren Gehalt ziemlich nahe kommen, so zeigen doch andere wieder Abweichungen, die nur durch die wenig entwickelten analytischen Methoden erklärt werden können, denn mit der Vervollkommnung der letzteren wurden die Grenzen, innerhalb deren der Sauerstoffgehalt schwankt, immer enger. — Dumas und Boussingault (*Compt. rend.* 12, (1841) 1005—1025; *Ann. chim. phys.* [3] 3, (1841) 257; *J. prakt. Chem.* 24, (1841) 65) bestimmten die Zusammensetzung der Luft gewichtsanalytisch, indem sie trockene, kohlensäurefreie Luft über glühendes Kupfer in einen evakuierten Glasballon eintreten ließen. Die Gewichtszunahme des Ballons ergab den Stickstoff der aspirierten Luft, während der Sauerstoff als Kupferoxyd gewogen wurde. Sie fanden in Paris im April 1841

23.01 Gew. Proz. = 20.81 Vol. Proz. Sauerstoff
und 76.99 Gew. Proz. = 79.19 Vol. Proz. Stickstoff.

Nach derselben Methode fand Stas (*J. prakt. Chem.* **26**, (1842) 297) in Brüssel 23.04 bis 23.08 Gew. Proz. Sauerstoff, Marignac in Genf 22.98, Levy in Kopenhagen 22.998, auf dem Meere 22.575, an der Küste (bei Kopenhagen) 23.016 Gew. Proz. (*J. prakt. Chem.* **26**, (1842) 294; s. auch **30**, (1843) 207). — Schon früher hatte Brunner (*Pogg. Ann.* **27**, (1833) 1; **31**, (1833) 1; — Berzelius *J. B.* **14**, (f. 1833) 105) den Sauerstoff der Luft durch Phosphor absorbiert und in Bern 21.07 Vol. Proz., auf dem Faulhorn (8020 Pariser Fuß über dem Meere) im Mittel 20.915 Vol. Proz. gefunden. — Nach Brunner's Methode bestimmte im Mai und August 1838 Verver (*Bullet. de. Sc. ph. et Nat. en Neerlande* **1840**, 191. — Berzel. *J. B.* 22, (f. 1841) 44) in Gröningen den Sauerstoffgehalt wasser- und kohlensäurefreier Luft zu 20.864 Vol. Proz. (im Mittel aus 45 Versuchen). — Bunsen (*Gasometrische Methoden*, Braunschweig **1857**, S. 77—84) führte vom Januar bis Anfang Februar 1846 in Marburg eine Reihe von Luftanalysen aus, indem er in einem gemessenen Volum kohlensäurefreier, mit Wasserdampf gesättigter Luft den Sauerstoff durch Explosion mit Wasserstoff entfernte; er fand 20.85 bis 20.97 Vol. Proz. Sauerstoff. — Nach einem ähnlichen sehr genauen Verfahren hat Regnault (*Compt. rend.* **26**, (1848) 4 u. 155; **34**, (1852) 863, *Ann. chim. phys.* [3] **36**, (1852) 385—405; *Ann. Chem. Pharm.* **68**, (1848) 221, **84**, (1852) 207; — *J. B.* **1847—48**, 390; **1852**, 354) die Luft von verschiedenen Teilen der Erde untersucht, mit folgendem Ergebnis:

Zahl der untersuchten Proben:	von:	Sauerstoffgehalt in Vol. Proz. Min.	Max.	Mittel
100	Paris und Umgebung (1848)	20.913	20.999	20.96
9	Lyon, Montpellier usw.	20.918	20.966	20.94
30	Berlin (1848 und 1849)	20 908	20.998	20.95
10	Madrid (1848)	20.916	20.982	20.95
23	Genf usw.	20.909	20.993	20.95
15	Rede von Toulon, mittelländisches Meer, Hafen von Algier	20.912	20.982	20.95
5	Fahrt von Liverpool nach Veracruz	20.918	20.965	20.94
1	Guallalamba (Ecuador)	20.960		20.96
2	Pichincha (Berg, höher als der Montblanc)	20.949	20.988	20.97
1	Meerbusen von Bengalen (1. Febr. 1849)	20.46		20.46
1	am Ganges (viele faulende Substanzen im Wasser, ausbrechende Cholera)	20.387	20.390	20.40

Eine Probe Luft von der Rhede von Toulon (27. Mai 1851) gab 20.85 u. 20.87 %; eine aus dem Hafen von Algier (5. Juni 1851) 20.42 und 20.395 %; eine Ursache dieser Abweichungen war nicht bemerkbar. 29 Luftproben, die Ross 1848 und 1849 auf den Polarmeeren gesammelt, hatten einen mit dem normalen übereinstimmenden Sauerstoffgehalt. Regnault schloß aus seinen Untersuchungen: die atmosphärische Luft zeigt im allgemeinen merkliche, wenn auch sehr unbedeutende Schwankungen im Sauerstoffgehalt, zwischen 20.9 und 21.0 %; aber in gewissen Fällen, die in heißen Ländern häufiger einzutreten scheinen, kann er bis auf 20.3 herabsinken.

Regnault's Beobachtungen wurden von zahlreichen anderen Forschern bestätigt, und man hielt mit ihm die Zusammensetzung der Atmosphäre für annähernd konstant, bis Ph. v. Jolly (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **6**, (1879) 520; *C.-Bl.* **1879**, 669) Zweifel an der Richtigkeit dieser Annahme äußerte. Nach seinen Wägungen schwankte der Sauerstoffgehalt bei München im Jahre 1875—76 zwischen 20.477 und 20.965 %, nach den Angaben seines Kupfereudiometers zwischen 20.53 und 21.01. Ueber den vermeintlichen Zusammenhang dieser Erscheinungen mit der Windrichtung und über ihre vermeintlichen Ursachen s. das Original, ferner E. W. Morley (*Am. J. Sci.* [3] **18**, (1879) 168). — Auch A. R. Leeds (*Monit. scient.* [3] **9**, (1879) 103) beobachtete in New York Schwankungen des Sauerstoffgehaltes zwischen 20.821 und 21.029 %. Siehe ferner Macagno (*Chem. N.* **41**, (1880) 97; *C.-Bl.* **1880**, 225), Vogler (*C.-Bl.* **1882**. 556).

Während W. Hempel (*Ber.* **18**, (1885) 267) anfänglich die Beobachtungen Jolly's, Morley's und Vogler's bestätigen zu können glaubte, gelangte er später (*Ber.* **18**, (1885) 1800) zu Zahlen, die denjenigen Bunsen's und Regnault's sehr nahe kommen und keine nennenswerten Schwankungen im Sauerstoffgehalt erkennen lassen. — U. Kreusler (*Landwirtschaftl. Jahrbücher*, Bd. **14**, 305 und *Ber.* **20**, (1887) 991) zeigte dann, daß die von Jolly beobachteten Schwankungen durch einen Versuchsfehler (Unterlassung vollkommenen Trocknens der Gase) bedingt waren.

Analysen von Luftproben, die auf HEMPEL's Veranlassung während der Zeit vom 1. April 1886 bis 15. Mai 1886 täglich gleichzeitig in Cleveland (Nordamerika), Para (Brasilien), Bonn, Dresden und Tromsö (Norwegen) genommen wurden, ergaben (*Ber.* **20**, (1887) 991 und 1864) als Mittel

für Tromsö	20.92 %	für Bonn	20.922 %
„ Dresden	20.90 %	„ Cleveland	20.933 %
„ Para	20.89 %		

Aus sämtlichen Analysen der 203 Luftproben an 5 verschiedeuen Orten nimmt HEMPEL 20.93 % als den wahrscheinlichsten mittleren Sauerstoffgehalt an. HEMPEL's Angaben bestätigen im wesentlichen die REGNAULT's. Zwischen den beobachteten geringfügigen Schwankungen des Sauerstoffgehaltes und meteorologischen Verhältnissen konnte keinerlei Zusammenhang entdeckt werden.

S. ferner BRESLAUER (*C.-Bl.* **1886**, 661). Nach E. EBERMAYER (*C.-Bl.* **1886**, 770) zeigt Waldluft keinen höheren Sauerstoffgehalt als die der freien Atmosphäre. — A. MUNTZ und E. AUBIN (*Compt. rend.* **102**, (1886) 421; *J. B.* **1886**, 1800) fanden den mittleren Sauerstoffgehalt am Kap Horn zu 20.864 Vol. Proz.

Eine Berechnung der Zusammensetzung der Luft aus den auf Luft = 1 bezogenen spez. Gewichten von Sauerstoff und Stickstoff s. bei A. LEDUC (*Compt. rend.* **111**, (1890) 262; *C.-Bl.* **1890**, II, 421). — LEDUC (*Compt. rend.* **113**, (1891) 129; — *C.-Bl.* **1891**, II 588) bestimmte nach einem dem BRUNNER'schen ähnlichen Verfahren, durch Absorption des Sauerstoffs mittels Phosphor, wobei jedoch die Gase nicht gemessen, sondern gewogen wurden, den Sauerstoffgehalt zu 23.23 Gew. Proz.

Bei allen bisher angeführten Untersuchungen war vorausgesetzt, daß die untersuchte Luft nur aus Stickstoff und Sauerstoff bestehe, und dementsprechend der Stickstoffgehalt meist als Differenz zwischen 100 und dem Sauerstoffgehalt angegeben. Nach der Entdeckung des Argons durch RAYLEIGH und RAMSAY war deswegen eine neue Untersuchung der Luft, namentlich hinsichtlich ihres Stickstoffgehaltes nötig geworden. Aus den Dichten von Stickstoff, Sauerstoff und Argon fand LEDUC (*Compt. rend.* **123**, (1896) 805; *C.-Bl.* **1897**, I, 9) die Zusammensetzung der Luft

	Stickstoff	Sauerstoff	Argon
in Gew. Proz.	75.5	23.2	1.3
in Vol. Proz.	78.06	21.0	0.94

Auf Grund einer Formel von LAPLACE berechnete G. HINRICHS (*Compt. rend.* **131**, (1900) 442) die Veränderungen in der Zusammensetzung der Atmosphäre in großen Höhen.

Bezüglich des Minimalgehaltes an Sauerstoff, bei dem die Luft eben noch ohne ernste Störungen eingeatmet werden kann und bei dem noch die Verbrennung unterhalten wird s. SPECK, (*C.-Bl.* **1887**, 1559) und FRANK CLOWES (*Chem. N.* **72**, (1895) 177; *C.-Bl.* **1895**, II 933).

Kohlensäuregehalt. — Bei der großen Bedeutung, die der Kohlensäuregehalt der Atmosphäre für das Leben der Pflanzen besitzt, wurden schon von Beginn des 19. Jahrhunderts an ungemein zahlreiche Bestimmungen desselben ausgeführt. Wie bei der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes zeigte sich auch hier der Einfluß der fortschreitenden Verbesserung der analytischen Methoden, wiewohl das Prinzip derselben im allgemeinen das gleiche blieb. Alle zur Bestimmung der atmosphärischen Kohlensäure in Anwendung gebrachten chemischen Untersuchungsmethoden beruhen auf der Absorption der Kohlensäure durch Alkalien oder alkalische Erden. Sie unterscheiden sich jedoch in der Ausführung wesentlich voneinander, indem entweder die Volumabnahme bei der Absorption oder die Gewichtszunahme des Absorptionsmittels bestimmt, oder die Kohlensäure als Erdalkalikarbonat abgeschieden und gewogen wird, oder indem durch Titration die verminderte Alkalität der Absorptionsflüssigkeit ermittelt wird, oder die vorher an ein Absorptionsmittel gebundene Kohlensäure wieder frei gemacht und dem Volumen nach gemessen wird. Bezüglich der Einzelheiten der verschiedenen Methoden wird auf R. BLOCHMANN (*Ann. Chem. Pharm.* **237**, (1887) 39—90) und die dort zitierten Originale sowie auf die

analytischen Handbücher verwiesen. R. Blochmann (*l. c.*) hat die bis zum Jahre 1885 ausgeführten Kohlensäurebestimmungen kritisch zusammengestellt und zieht aus den Resultaten derselben folgende Schlüsse:

1. Der durchschnittliche Kohlensäuregehalt der Luft, welche unseren Planeten umgibt, beträgt dem Volum nach 0.00030. Diese Zahl wird aus folgenden, als am zuverlässigsten erscheinenden, Untersuchungen, die zur Entscheidung der Frage, am Tage und in der Nacht, über dem Festland und über dem Meere angestellt wurden, erschlossen:

I. Untersuchungen auf dem Festland. *A. am Tage.*

Beobachter	Jahr	Ort	Anzahl der Versuche	Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft
Fr. Schulze	1868—71	Rostock	1034	2.92
J. Reiset	1873—80	Ecorcheboeuf	104	2.90
G. F. Armstrong	1879	Grasmere	27	2.96
Muntz und Aubin	1881	Vincennes	35	2.84
			1200	2.90

B. in der Nacht.

Beobachter	Jahr	Ort	Anzahl der Versuche	Vol. Co_2 in 10000 Vol. Luft
J. Reiset	1873—80	Ecorcheboeuf	72	3.04
G. F. Armstrong	1879	Grasmere	29	3.30
			101	3.17
		Mittel der Tag- und Nachtbeobachtungen:		3.04

II. Untersuchungen auf dem Meere.

Beobachter	Ort	Jahr	Zeit	Anzahl der Versuche	Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft	Diff.
T. E. Thorpe	Ueber dem irischen Kanal und über dem atlantischen Ozean	1865—66	am Tage	24	3.01	0.02
			in der Nacht	20	2.99	
				44	3.00	

Eine Reihe anderweitiger, zum Teil gelegentlich ausgeführter Kohlensäurebestimmungen, kommen der oben berechneten Mittelzahl sehr nahe. Es fanden:

Beobachter	Ort	Jahr	Anzahl der Versuche	Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft
W. Henneberg	Weende	1872	17	3.2
Risler	Calives (Schweiz)	1872—73		3.0
P. Claesson (*Ber.* 2, (1876) 176)	Lund	1875	10	2.8
A. Lévy	Montsouris (Paris)	1877—83	ca. 2500	3.0
E. Reichardt (*Arch. Pharm.* [3] 22, (1884) 414)	Jena	1882—84	10	3.0
E. Ebermayer	Bayr. Hochebene u. Gebirge	1883—84	ca. 50	3.2

Mit zunehmender Höhe findet nach neueren Untersuchungen, welche sich bis zu 3000 m erstrecken, eine Aenderung des Kohlensäuregehaltes *nicht* statt; die älteren Beobachtungen, welche zu dem unwahrscheinlichen Resultate gelangten, daß in den höheren Luftregionen mehr Kohlensäure enthalten sei, wurden nach unzuverlässigen Methoden angestellt.

2. Der Kohlensäuregehalt der Luft *über dem Festland* und *dem Meere* ist im allgemeinen derselbe. Ueber dem Lande enthält die Luft *am Tage* in 10000 Vol. im Durchschnitt 0.2 bis 0.3 Vol. Kohlensäure weniger, als *in der Nacht*; über dem Meere ist ein ähnlicher Unterschied nicht nachgewiesen.

3. Die *Schwankungen im Kohlensäuregehalt* bewegen sich in der Regel innerhalb eines Zehntausendstels, etwa von 2.5 bis 3.5 Vol. für 10000 Vol. Luft. Sie gleichen sich in den Mittelzahlen größerer Zeiträume nahezu aus. Es betragen z. B. die Unterschiede einzelner Monatsmittel 0.2, die Unterschiede der Jahresmittel dagegen nur 0.1 Vol. auf 10000 Vol. Luft.

4. *Die Einflüsse der Vegetation, der Verwesungsprozesse im Boden, des gesteigerten Verbrauchs an Brennmaterial in den Städten* usw. lassen sich nur in unmittelbarer Nähe dieser Vorgänge und nächster Nachbarschaft des Eintretens der Produkte der langsamen und raschen Verbrennung in die Luft erkennen, eine Veränderung des Kohlensäuregehaltes durch dieselben auf weitere Entfernungen hin ist experimentell nicht nachweisbar. Nur *vulkanische Erscheinungen* vermögen den Kohlensäuregehalt der Luft auf größere Strecken meßbar zu beeinflussen.

5. *Bei Nebel* und *wenn der Himmel bedeckt ist,* ist die Menge der Kohlensäure bei ruhigem Wetter etwas größer, als bei klarem Himmel und bewegter Luft. In bezug auf den *Einfluß des Regens* ergaben die bisherigen Untersuchungen keine bestimmten Gesetzmäßigkeiten. *Starker Wind* übt meistens einen deutlich erkennbaren Einfluß auf den Kohlensäuregehalt aus, welcher von der Richtung desselben und der Lage des Beobachtungsortes abhängig ist.

6. *In den Städten* ist der Kohlensäuregehalt der Luft nicht an allen Orten gleich, sondern wird durch lokale Verhältnisse beeinflußt. So wurde z. B. auf den freien Plätzen Londons 3.08, in der Themsegegend 3.43, in den Straßen 3.80 Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft gefunden (A. SMITH). *Der Unterschied im durchschnittlichen Kohlensäuregehalt der Luft in volkreichen Städten und auf dem Lande* ist im allgemeinen nur gering und beträgt für die Städte, in welchen er durch gleichzeitige Beobachtungen bestimmt wurde (Paris, Genf), 0.2 bis 0.3 Vol. auf 10000 Vol. Luft (nach R. BLOCHMANN *l. c.*).

Bezüglich der Konstanz des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre bemerkt TH. SCHLÖSING (*Compt. rend.* **90**, (1880) 1410; *J. B.* **1880**, 278), daß sicherlich lokale Differenzen zwischen Kohlensäureproduktion und -konsumption bestehen, da ihre Ursachen, die langsame Verbrennung organischer Substanzen und die Vegetation, in hohem Grade von der Temperatur abhängig und somit veränderlich sind. Aber abgesehen von dem Ausgleich örtlicher Differenzen im Kohlensäuregehalt der Luft durch Diffusion und Strömungen in der Atmosphäre, bildet das Meer einen mächtigen Regulator. Bei hoher Tension der Luftkohlensäure nimmt das Wasser Kohlensäure auf und löst unlösliche Karbonate zu Bikarbonaten, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt; wird dagegen der Kohlensäuregehalt der Atmosphäre geringer, so gibt das Meer Kohlensäure ab und schlägt unlösliches Karbonat nieder. — Berechnungen über die Kohlensäuremengen, welche der atmosphärischen Luft kontinuierlich aus den verschiedenen Quellen geliefert werden und über jene Mengen, welche ihr durch das pflanzliche Leben, durch niedere Organismen im Meere, sowie durch den Verwitterungsprozeß der Silikate wieder entzogen werden s. bei E. H. COOK (*Phil. Mag.* [5] **14**, (1882) 387; vgl. damit J. LE CONTE, *Phil. Mag.* [5] **15**, (1883) 46 u. E. H. COOK, *Phil. Mag.* [5] **15**, (1883) 151) ferner auch HÖGBOM (*Jahrb. Miner.* **1897**, I 43; *C.-Bl.* **1897**, I 452).

Ausführliche zusammenfassende Abhandlungen über den Kohlensäuregehalt der Luft s. ferner noch bei DUMAS (*Compt. rend.* **94**, (1882) 589—544; E. WOLLNY (*Fortschr. a. d. Gebiete d. Agrikulturphys.* 8, (1886) 405; *C.-Bl.* **1886**, 289) und W. SPRING und L. ROLAND (*Mém. cour. par l'Acad. royal de Belgique* **37**, (1885); *C.-Bl.* **1886**, 81—83). Die Letztgenannten haben auch eingehende Untersuchungen über den (hohen) Kohlensäuregehalt der Luft bei Lüttich angestellt.

Die Schlüsse, welche BLOCHMANN (s. oben) aus den früheren Untersuchungen gezogen hatte, wurden durch die späteren Beobachtungen im allgemeinen bestätigt. S. z. B. MARCET und LANDRISET (*Arch. des sc. phys. et nat.* [3] **16**, (1886) 544; *C.-Bl.* **1887**, 136 u. 1483). — VAN NÜYS u. ADAMS (*Am. Chem. Journ.* **9**, (1887) 64—66) haben im April 1886 bei 11 Bestimmungen mit dem Apparate von VAN NÜYS dem Kohlensäuregehalt zwischen 27.34 und 28.98, im Mittel zu 28.16 Vol. Kohlensäure in 100000 Vol. Luft gefunden. — Nach v. LORENZ (*C.-Bl.* **1888**, 460) ergaben 2 Bestimmungen auf dem Sonnblick (3100 m) am 27. und 28. August 1887 2.05 resp. 2.36 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft. — Der Kohlensäuregehalt der Luft des freien Feldes beträgt bei Rostock im

Durchschnitt 3.18 Vol. in 10000 Vol. Luft; er ist höher bei herrschenden Landwinden und bei Nebel. Uffelmann (*Arch. Hyg.* 8, (1888) 262; *C.-Bl.* **1888**, 1324). — Ueber den Kohlensäuregehalt in und bei Dorpat im September 1888 bis Januar 1889 s. E. v. Frey (*Diss. Dorpat* 1889; *C.-Bl.* 1889, II 233). — A. Petermann u. J. Graftiau (*Mém. couronnés et autres Mém. publ. par l'Acad. royale de Belgique* **47**, (1892); *C.-Bl.* **1892**, II 601) haben 2 Jahre hindurch täglich den Kohlensäuregehalt in der Nähe von Gembloux (Belgien, Landluft) durch Absorption in Barytwasser und Titration mit Oxalsäure bestimmt und zugleich den Einfluß meteorologischer Verhältnisse darauf beobachtet. Sie fanden, daß im Mittel 10000 l Luft (im Freien) bez. auf 0° und 760 mm 2.944 l Kohlensäure enthielten; die im Inneren der Stadt entnommenen Luftproben zeigten einen weit höheren Kohlensäuregehalt — 3.70 im Mittel. Windrichtung, Regen, Feuchtigkeitsgehalt der Luft, die gewöhnlichen Schwankungen von Temperatur und Luftdruck, der Wechsel der Jahreszeiten sind ohne Einfluß auf den Kohlensäuregehalt. Dagegen erhöhen ihn außergewöhnliche barometrische Depressionen, wahrscheinlich, weil sie die Kohlensäureentwicklung aus dem Erdboden begünstigen. Noch mehr wird der Kohlensäuregehalt erhöht, wenn die außergewöhnlichen barometrischen Depressionen von starken Seewinden begleitet sind, welche die Kohlensäure, die durch eine bei vermindertem Drucke stärkere Dissoziation des im Meerwasser gelösten Calciumdikarbonates entwickelt wird, auf den Kontinent überführen. Während der Regen ohne Einfluß auf die Menge der Kohlensäure ist, vermehrten Nebel und Schnee dieselbe, wohl weil die in der Luft suspendierten Schichten flüssigen oder festen Wassers die Diffusion der Kohlensäure aus den unteren Schichten der Atmosphäre in die oberen verhindern. Wahrscheinlich auf dieselbe Weise wirkt eine sehr starke Temperaturerniedrigung (—5 bis —10°), welche gleichfalls die Kohlensäure vermehrt, während sehr hohe Temperatur (+25 bis 30°) sie etwas vermindert. Zwischen —5° und +25° ist die Temperatur ohne Einfluß auf die Menge der Kohlensäure.

Im Widerspruch mit den meisten der angeführten Autoren will H. Puchner (*Forsch. auf d. Gebiete d. Agrikulturphys.* **15**, 296—383; *C.-Bl.* **1893**, II 348) Schwankungen im Kohlensäuregehalt der Luft zwisch 2.0 und 5.5 Vol. in 10000 Vol. Luft beobachtet haben. Auch W. Carleton Williams (*Ber.* **30**, (1897) 1450) fand in Sheffield 2.16 bis 5.14 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft. — A. Lévy und H. Henriet (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1651; *C.-Bl.* **1898**, II 254) bestätigten die Beobachtung Gautier's, daß bei der Absorption mit Barytwasser ein höherer Kohlensäuregehalt gefunden wird als mit Kalilauge. Sie konstatierten jedoch, daß Kalilauge und Barytwasser die Kohlensäure gleich gut absorbieren, aber den Kohlenstoff der gasförmigen in der Luft befindlichen organischen Substanzen (s. S. 58) unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs verschieden schnell in Karbonat verwandeln. Befreit man Luft, welche mit Kalilauge und Barytwasser verschiedene Mengen Kohlensäure ergeben hatte, von den organischen Substanzen, indem man sie über glühendes Kupferoxyd leitet, so erhält man mit beiden Absorptionsmitteln identische Resultate, die etwas höher sind, als die vorher erhaltenen. Vielleicht lassen sich auf diese Erscheinung die großen Differenzen in den Angaben einiger Autoren über die Schwankungen des Kohlensäuregehaltes zurückführen. Im übrigen muß bezüglich der Ausführung von Kohlensäurebestimmungen in der atmosphärischen Luft auf die analytischen Handbücher verwiesen werden.

Gehalt an Wasserdampf. — Die atmosphärische Luft enthält stets Wasserdampf, ist jedoch selten für den jeweiligen Druck und die herrschende Temperatur damit gesättigt. H. C. Dibbits (*Z. anal. Chem.* **15**, (1876) 121—145) hat unter Zugrundelegung der Spannungstabellen von Magnus (*Pogg.* **61**, 247) und der von Regnault (*Mémoires de l'Institut de France* **21**, 624) folgende Tabelle über den Gehalt der mit Wasserdampf gesättigten Luft berechnet:

Tabelle des Gewichtes des Wasserdampfes in 1 Liter gesättigter Luft (Dibbits, *Z. anal. Chem.* **15**, (1876) 144—145).

Temperatur	Gewicht des Wasserdampfes in Milligrammen, berechnet nach:		Temperatur	Gewicht des Wasserdampfes in Milligrammen, berechnet nach:	
	Magnus	Regnault		Magnus	Regnault
—20°	1.046	1.058	—15°	1.571	1.567
19°	1.136	1.146	14°	1.701	1.693
18°	1.234	1.241	13°	1.839	1.829
17°	1.338	1.342	12°	1.988	1.975
16°	1.450	1.450	11°	2.147	2.131

Temperatur	Gewicht des Wasserdampfes in Milligrammen, berechnet nach:		Temperatur	Gewicht des Wasserdampfes in Millogrammen, berechnet nach:	
	MAGNUS	REGNAULT		MAGNUS	REGNAULT
10°	2.317	2.299	+ 16°	13.514	13.531
9°	2.499	2.481	17°	14.355	14.366
8°	2.694	2.676	18°	15.240	15.246
7°	2.901	2.886	19°	16.171	16.172
6°	3.122	3.112	20°	17.152	17.147
5°	3.358	3.355	21°	18.184	18.173
4°	3.610	3.617	22°	19.268	19.252
3°	3.878	3.898	23°	20.408	20.386
2°	4.163	4.201	24°	21.605	21.578
1°	4.466	4.527	25°	22.861	22.830
0°	4.788	4.868	26°	24.180	24.144
+ 1°	5.131	5.209	27°	25.564	25.524
2°	5.495	5.570	28°	27.016	26.971
3°	5.881	5.953	29°	28.537	28.488
4°	6.291	6.359	30°	30.131	30.079
5°	6.725	6.789	31°	31.801	31.746
6°	7.185	7.246	32°	33.549	33.492
7°	7.672	7.730	33°	35.378	35.320
8°	8.188	8.242	34°	37.292	37.232
9°	8.733	8.784	35°	39.294	39.232
10°	9.310	9.356	36°	41.387	41.324
11°	9.919	9.961	37°	43.574	43.511
12°	10.563	10.600	38°	45.858	45.797
13°	11.243	11.275	39°	48.244	48.185
14°	11.960	11.987	40°	50.735	50.677
15°	12.716	12.738			

Die Luftfeuchtigkeit wird (für meteorologische Zwecke) meistens mittels des Hygrometers, also auf rein physikalischem Wege bestimmt. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Wasserdampfes und zum Trocknen überhaupt, wird die Luft über Chlorcalcium, Phosphorpentoxyd oder durch konz. Schwefelsäure geleitet. — Chlorcalcium trocknet feuchte Luft nicht vollständig, PETTENKOFER (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, (1863) 29) und zwar um so schlechter, je wärmer es ist. DIBBITS (*Z. anal. Chem.* **15**, (1876) 145–170). Konz. Schwefelsäure, welche nicht mehr als 8.4 % Wasser enthält, trocknet bei allen Lufttemperaturen bis ca. 25° die Luft so vollständig aus, daß 100 l mittels derselben getrocknete Luft an Phosphorpentoxyd nur noch 0.0002 g Wasser abgeben. Luft, die bei 50° durch Schwefelsäure getrocknet wurde, enthält viel weniger als 0.0001 g Wasserdampf pro 1 l. Wenn Phosphorpentoxyd die Luft nicht absolut trocknet, so beträgt die in 1 l Luft zurückgelassene Wasserdampfmenge jedenfalls nur einen äußerst kleinen Bruchteil von 1 mg. DIBBITS (*l. c.*) — In Uebereinstimmung hiermit fand E. W. MORLEY (*Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 533), daß Luft, welche, etwas angefeuchtet, durch konz. Schwefelsäure strich, nicht völlig getrocknet wurde, sondern noch in 1 l $^1/_{450}$ bis $^1/_{500}$ mg Wasser enthielt. — Wenn Luft, die durch konz. Schwefelsäure getrocknet ist, durch Wasser streicht mit einer Geschwindigkeit, welche wenigstens bis zu 30 l in der Stunde gesteigert werden kann, so wird sie für die Temperatur dieses Wassers vollkommen mit Wasserdampf gesättigt; ferner sättigt sich vorher getrocknete Luft auch mit Wasserdampf, wenn sie einfach über das Wasser hinstreicht, falls nur die Oberfläche des Wassers im Verhältnis zur Geschwindigkeit des Luftstromes nicht allzu klein ist. DIBBITS (*l. c.*).

Ueber den Gehalt der Atmosphäre an Ammoniak bzw. Ammoniumnitrit, -nitrat und karbonat, an Ozon und Wasserstoffsuperoxyd sowie an Edelgasen s. die betreffenden Kapitel in diesem Bande.

Gehalt an Wasserstoff und anderen brennbaren Gasen, sowie an flüchtigen organischen Verbindungen. — In der Luft sind wechselnde Mengen brennbarer kohlenstoffhaltiger Gase enthalten. Die Luft auf hohen Bergen oder auf dem Meere enthält nur Spuren davon, während in der Stadtluft verhältnismäßig reichliche Mengen davon vorkommen. Die Luft auf dem Meere enthält so wenig, daß beim Leiten von 100 l kohlensäurefreier Luft über eine 25 cm lange Kupferoxydschicht nur 0.0001 g Kohlensäure durch Verbrennung des darin enthaltenen kohlenstoffhaltigen Gases entstand. Gautier (*Compt. rend.* **127**, (1898) 693). Dagegen enthält die Luft auf dem Meere und überhaupt reine Luft eine fast konstante Menge Wasserstoff und zwar in 100 l ca. 11 bis 18 ccm, also ungefähr $\frac{1.5}{10000}$ des Volums. Gautier. — Bezüglich der Untersuchungsmethoden Gautier's und der Grenzen der Verbrennbarkeit des Wasserstoffs und der kohlenstoffhaltigen Gase durch rotglühendes Kupferoxyd, wenn sie mit einem großen Volum Luft verdünnt sind s. Gautier (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1353 und 1677. — *C.-Bl.* **1900**, II 15 und 205). — 100 l Luft, in einer Höhe von 3.5 m über dem Boulevard Saint-Germain zu Paris entnommen, lieferten beim Ueberleiten über 30 cm glühendes Kupferoxyd im Mittel 1.69 mg Wasserstoff und 6.80 mg Kohlenstoff, entsprechend einem Verhältnis von C : H wie 3.49 : 1 (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1677). In der Luft der Wälder von Lainville (187 m hoch gelegen, 70 km von Paris entfernt) fand Gautier (*Compt. rend.* **131**, (1900) 13) gleichfalls bei Anwendung einer Kupferoxydröhre von 30 cm Länge in 100 l Luft 1.54 mg Wasserstoff und 3.4 mg Kohlenstoff, entsprechend einem Verhältnis von C : H wie 2.2 : 1. Es existieren demnach in der Luft der Wälder Kohlenwasserstoffe, doch bleibt das für die Luft gefundene Verhältnis hinter dem für Methan (bei Anwendung einer 30 cm langen Kupferoxydschicht) gefundenen Verhältnis 2.4 : 1 zurück. Es folgt hieraus, daß in der Luft der Wälder das Methan noch mit freiem Wasserstoff gemischt ist. — Auf dem Berge Canigou in den Pyrenäen (2400 m hoch) fand Gautier (*Compt. rend.* **131**, (1900) 13—18) an einem völlig freien, felsigen, dem Winde ausgesetzten Platze (2 m über dem Boden und 30 m von der Hütte entfernt) bei Benutzung einer Kupferoxydröhre von 30 cm Länge im Mittel von 3 Bestimmungen in 100 l Luft 1.97 mg Wasserstoff und 0.66 mg Kohlenstoff, entsprechend einem Verhältnis von C : H wie 0.33 : 1. — Nimmt man an, daß die in der Luft vorhandenen Kohlenwasserstoffe größtenteils aus Methan bestehen, so läßt sich aus dem gefundenen Kohlenstoff für die Luft von Paris ein Gehalt von 22.6 ccm, für die Luft der Wälder ein solcher von 11.3 ccm und für die Lust der hohen Berge ein solcher von 2.19 ccm Methan pro 100 l Luft berechnen. Da in 2.19 ccm Methan nur 0.394 mg Wasserstoff enthalten sind, während 1.97 mg gefunden wurden, so müssen 17.3 ccm freier Wasserstoff in 100 l Luft der hohen Berge enthalten sein. Die Luft der höheren Regionen ist also fast völlig frei von Kohlenwasserstoffen, enthält dagegen ungefähr 0.02 Volumprozente freien Wasserstoff. — Auf einem Leuchtturme untersuchte Gautier die über das Meer streichende Luft (*Compt. rend.* **131**, (1900) 86) und fand, daß sie frei von Kohlenstoff war, aber 1.21 mg Wasserstoff in 100 l (bei 760 mm und 0°) enthielt.

Auf Grund eingehender Berechnungen (*Compt. rend.* **131**, 535) glaubt Gautier seine Untersuchungsresultate am besten erklären zu können mit der Annahme, daß die Luft in Paris in 100 l enthält: 19.5 ccm freien Wasserstoff, 12.1 ccm Methan, 1.7 ccm kohlenstoffreiche Gase (Benzol und Analoge) und 0.2 ccm Kohlenoxyd mit Spuren von Kohlenwasserstoffen. Diese Zahlen sind ein Mittel, welches je nach Ort und Zeit beträchtlichen Schwankungen unterworfen sein kann. Die Waldluft enthält unstreitig Terpene usw.; aber die vorgenommenen 3 Versuche liefern nicht hinreichendes Zahlenmaterial zur Berechnung. Gautier.

Ueber die vermeintliche Quelle des Wasserstoffs in der Atmosphäre s. Gautier (*Compt. rend.* **131**, (1900) 647 und 1276; *Ann. Chim. Phys.* [7] **22**, (1901) 5—110 bzw. 101—104 und *Compt. rend.* **136**, (1903) 598).

Die spektroskopische Untersuchung von Luft auf einen Gehalt an Wasserstoff hat nicht widerspruchsfreie Resultate ergeben. Rayleigh. Aus den *Phil. Mag.* [6] **3**, (1902) 416 (*R.*) mitgeteilten Versuchen Rayleigh's ergibt sich, daß der Wasserstoffgehalt der Atmosphäre erheblich kleiner ist als Gautier annimmt, und vermutlich nur 1 Volum auf 30000 Volume Luft beträgt. Auch A. Leduc (*Compt. rend.* **135**, (1902) 860) hält den Wasserstoffgehalt der Luft in Uebereinstimmung mit Rayleigh für geringer als Gautier angegeben. Siehe hierzu die Entgegnungen von Gautier (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1025 und **136**, (1903) 21; ferner Leduc, (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1332. — F. C. Phillips konnte mit dem von ihm als Reagens auf Wasserstoff angegebenen wasserfreien Palladiumchlorid keinen freien Wasserstoff in der Atmosphäre nachweisen, selbst nicht in einer Höhe von 7000 Fuß. (*J. Americ. Chem. Soc.* **1895**, 801. — *C.-Bl.* **1895**, II 1065). — Bereits früher hatten A. Müntz und E. Aubin (*Compt. rend.* **99**, (1884) 871; — *J. B.* **1884**, 369) die in der

Atmosphäre befindlichen brennbaren Kohlenstoffverbindungen (Sumpfgas, Kohlenoxyd usw.) ermittelt und in den Monaten Oktober, November und Dezember im Mittel 3.3 Volumteile davon in 1 Million Volumteilen Luft gefunden. — Mittels der Jodoformreaktion hat A. Müntz (*Compt. rend.* 92, (1881) 499; — *J. B.* **1881**, 1284) im Boden, in der Luft und im Regenwasser angeblich Alkohol nachgewiesen.

Jodgehalt. Um die Frage zu entscheiden, ob in der Atmosphäre Jod existiert, hat Gautier (*Compt. rend.* **128**, (1899) 643 — *C.-Bl.* **1899**, I 915) eingehende Untersuchungen der Luft an verschiedenen Orten unternommen. Die zu untersuchende Luft wurde durch ein Glasrohr von 8 mm Durchmesser geleitet, welches 14—15 cm lang mit jodfreier Glaswolle ausgefüllt war, und dann durch eine Waschflasche mit jodfreier Kalilauge (spez. Gew. 1.3). Die spiralförmig gewundene 1.5 m lange Waschflasche wurde von der Luft mit einer Schnelligkeit von 3—3.5 l in der Stunde passiert. Gautier folgert aus seinen Versuchen, daß 1. die Luft in Paris weniger als $^1/_{500}$ mg freies Jod oder jodhaltiges Gas in ca. 4000 l enthält. Freies Jod oder jodhaltige Gase sind daher in nennbaren Mengen weder in der Stadtluft, noch in der Wald-, Gebirgs- oder Meeresluft enthalten. 2. Dasselbe gilt von dem Jod, das sich in Form löslicher Salze in dem feinen Staub der Luft finden könnte. 3. Bei der Untersuchung von 2—3000 l Luft in Paris oder 2—300 l Luft am Meer, findet man eine geringe Menge gebundenen Jods, welches in Wasser unlöslich ist. Dasselbe wird erst nachweisbar, wenn die zum Filtrieren benutzte Glaswolle mit schmelzendem Aetzkali behandelt wird. Das Jod scheint daher in der Luft in Form komplizierter Verbindungen, wahrscheinlich als suspendierte Algen, Moose, Schizophyten oder Sporen, vermutlich maritimen Ursprungs, vorhanden zu sein. In Paris wurden in dieser Form in 1000 l Luft 0.0013 mg, am Meer 0.0167 mg gefunden. Die Meeresluft enthält also 13 mal soviel Jod als die Stadtluft. Das Jod ist in den leichteren Staubteilchen der Luft in bedeutend größerer Menge enthalten, als in den schwereren.

Gehalt an Staub, Chloriden, Keimen usw. — Außer gasförmigen Stoffen enthält die Atmosphäre stets auch suspendierte feste Partikelchen, Staub, sowohl anorganischer als organischer Natur und lebensfähige Keime von Mikroorganismen. Ersterer kann meteorischen oder terrestrischen Ursprungs sein. So berichtet A. E. Nordenskiöld (*Compt. rend.* 77, (1873) 463; — *J. B.* **1873**, 1250) über einen an mehreren Orten Schwedens, Finnlands und Spitzbergens beobachteten schwärzlichen Staub, der dem Schnee beigemengt war, und in dem er einen kohlenstoffreichen organischen Körper, Diatomeen und Eisenflimmerchen nachwies. Ein ganz ähnliches schwarzbraunes Pulver war bei dem Meteoritenfall von Hessle beobachtet worden. (*Pogg. Ann.* **141**, (1870) 205. — *J. B.* **1870**, 1398). Später (*Pogg. Ann.* **151**, (1874) 154; — *J. B.* **1874**, 1341) berichtet Nordenskiöld über Staub von einem Eisfelde Nord-Spitzbergens, in dem er neben Eisen Phosphor, Kobalt und (?) Nickel nachwies und den er mit dem *Kryokonit* vergleicht, einem grauen Pulver, das er 1870 auf dem Binneneise Grönlands gesammelt hatte. Darin hatte er neben Kristallfragmenten von Feldspat (?) und Augit (?), Magneteisen und einem farblosen Silikat gleichfalls metallisches Eisen, Kobalt, Kupfer und Nickel gefunden. Auch in einem zu Stockholm im Herbst 1873 gefallenen Hagel fand er schwarze Körner, welche teilweise aus metallischem Eisen bestanden. Nordenskiöld glaubt deswegen für alle diese Staubarten kosmischen Ursprung annehmen zu müssen. — Im Gegensatz zu Nordenskiöld konnte v. Lasaulx (*Min. Petr. Mitth.* [2] **3**, (1880) 517; — *J. B.* **1880**, 1538 und *Sitz.-Ber. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilkunde* **1882**, — *J. B.* **1882**, 1639) in Kryokonit, der in Catania gefallen war, und in sogenanntem komischen Staub, der in Kiel und auf einem Schiffe unter $31^1/_2{}^0$ nördl. Br. und $16^1/_2{}^0$ westl. Länge gesammelt wurde, ausschließlich terrestrische Bestandteile auffinden, wie Quarz, Glimmer, Feldspat, Augit, Diatomeen usw., Magneteisen, aber *kein* gediegenes Eisen. — G. Tissandier (*Compt. rend.* **83**, (1876) 75; — *J. B.* **1876**, 171) hat in atmosphärischem Staub kleine magnetische, eigentümlich gestaltete Körperchen gefunden, welche sich bei der Analyse als nickelhaltig erwiesen und deshalb möglicherweise kosmischen Ursprungs waren. — In atmosphärischem Staub, den der Schnee aufgenommen hatte, fand Tissandier (*Compt. rend.* 80, (1875) 58; — *J. B.* **1875**, 154) 57—61 % Asche. Diese enthielt Kieselsäure, Calciumkarbonat, Tonerde, Chloride, Sulfate, Ammoniumnitrat und eine sehr merkliche Menge Eisen. — Ueber den in der Luft von Paris enthaltenen Staub s. Tissandier, (*Compt. rend.* 78, (1874) 812; — *C.-Bl.* **1874**, 813.

Zur Untersuchung auf suspendierte feste Bestandteile saugt Pasteur (*Compt. rend.* **50**, (1860) 302; — *J. B.* **1860**, 108) ein größeres Luftvolumen durch eine Glasröhre, in der sich ein Stopfen aus Collodiumwolle befindet. Wenn dieser in Alkohol-Aethermischung aufgelöst wird, bleiben die festen Bestandteile aus der Luft zurück und können mikroskopisch untersucht werden. — Nach E. Th. Chapman (*Journ. Chem. Soc.* [2] 8, 98; — *J. B.* **1870**, 260) nimmt Wasser weder beim Schütteln mit Luft, noch beim wiederholten Durchleiten die organischen Substanzen vollständig auf. Ein gutes Resultat wird erhalten, wenn man

die Luft dadurch wäscht, daß man in ihr Wasserdampf kondensiert, oder sie mit einem Sprühregen fein zerteilter Wassertropfen behandelt. Sehr gut wirkt auch ein Filter von Asbest oder Bimsstein. Näheres hierüber s. im Original. — J. TYNDALL (*C.-Bl.* **1870**, 715) benutzt das elektrische Licht, um den in der Luft schwebenden Staub sichtbar zu machen. Auch er fand, daß Durchleiten der Luft durch Flüssigkeiten (Kalilauge, Schwefelsäure) nicht genügt, diesen zurückzuhalten; läßt man jedoch die Luft langsam durch eine Spiritusflamme treten, so werden die Teilchen nicht mehr gesehen; sie werden in der Flamme verbrannt und müssen deshalb organischer Natur sein. Ebenso verschwinden diese Stäubchen, wenn man die Luft durch ein rotglühendes, mit feinem Platindraht angefülltes Platinrohr leitet. (*J. B.* **1870**, 261.) — Im Gegensatz zu obiger steht TYNDALL's spätere Angabe (*Proc. R. S. London* **27**, (1878) 99; — *J. B.* **1878**, 1026), daß man nach der Methode von SCHULZ (Waschen mit Wasser; *Pogg. Ann. f.* **1836**) Luft von Organismen befreien könne. S. ferner P. MIQUEL, (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1552; — *J. B.* **1878**, 1026. Die Methoden zur Untersuchung der in der Luft schwebenden Keime sind zu spezieller, bakteriologischer Natur, als daß sie hier eingehender berücksichtigt werden könnten.

Den *Gehalt an Chloriden* fand A. GAUTIER (*Compt. rend.* **128**, (1899) 715; — *C.-Bl.* **1899**, I 943) in Rochedouvres, 50—60 km von der Küste entfernt, während eine frische Brise vom atlantischen Ozean her wehte, zu 0.022 g Chlornatrium pro cbm Luft. Es ist dieses für eine mittlere Temperatur von 15° C ein Maximum.

Durch die Industrie gelangen in die Luft feste und gasförmige Verunreinigungen, vor allem Staub, Ruß, schweflige Säure, Schwefelsäure usw. Die Art und der Grad der Verunreinigung sind natürlich je nach den örtlichen Verhältnissen großen Schwankungen unterworfen. In der Luft von Manchester fand z. B. ANGUS SMITH (*Proc. R. S. London* **26**, (1877) 512; — *J. B.* **1877**, 1142) in einer Million cbm durchschnittlich 3772 g Schwefelsäure, 412 g Chlorwasserstoffsäure, 93 g freies Ammoniak und 160 g stickstoffhaltige Verbindungen an einem nebeligen Dezembermorgen, 159 g während des Regens.

Physikalische Eigenschaften. Die physikalischen Eigenschaften der atmosphärischen Luft entsprechen ihrer chemischen Natur, d. h. es sind die Eigenschaften eines Gemenges der Gase, die die Luft enthält.

Litergewicht und Dichte. Ein Liter trockener, kohlensäurefreier Luft wiegt bei 0° und 760 mm:

nach:	g	Bemerkungen
DUMAS und BOUSSINGAULT	1.2995	Paris
BIOT und ARAGO (*J. B.* **1847—48** 390)	1.299541	Paris
REGNAULT (*Ann. chim. phys.* [2] **1**, 327; — *J. B.* **1847—48**, 390)	1.293187	Paris
ders. korrigiert von CRAFTS (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1662)	1.29349	korrigiert für die Kompression des evakuierten Kolbens durch den äußeren Luftdruck.
W. LASCH (*Pogg. Ergänz.-Bd.* **3**, 322—351; — *C.-Bl.* **1852**, 148)	1.293204	Paris — aus REGNAULT's Bestimmungen berechnet; s. hierzu KOHLRAUSCH, (*Pogg.* **98**, (1856) 178; — *J. B.* **1856**,, 307.
	1.293635	Berlin — aus REGNAULT's Bestimmungen berechnet; s. hierzu KOHLRAUSCH, (*Pogg.* **98**, (1856) 178; — *J. B.* **1856**,, 307.
v. JOLLY **1880**	1.29351	zitiert nach RAYLEIGH (*Proc. R. S. London* **53**, (1893) 134.
ders. korrigiert	1.29383	zitiert nach RAYLEIGH (*Proc. R. S. London* **53**, (1893) 134.
G. AGAMENNONE (*Ann Phys. Beibl.* **9**, 489; — *J. B.* **1885**, 69)	1.29310	
	1.2954	unter 2 Atm. Druck.
LEDUC (*Compt. rend.* **113**, (1891) 186; — *C.-Bl.* **1891**, II 413)	1.2933	Paris. Die Zahl 1.2633 im Original ist einem Druckfehler zuzuschreiben.
RAYLEIGH (*Proc. R. S. London* **53**, (1893) 134; *Chem. N.* **67**, (1893) 183, 198 und 211)	1.29327	„unter standard conditions“.

O. J. BROCH (*Ann. Phys. Beibl.* **5**, 532; — *J. B.* **1881**, 44) gibt für das Gewicht des Liters atmosphärischer Luft bei dem Druck von 1 mm normaler Barometerhöhe und bei der normalen Temperatur t in Grammen:

$$p_{t,1} = \frac{1.293052}{1 + 0.00367\,t} \cdot \frac{1}{760}.$$

Dabei ist angenommen, daß die trockene Luft 0.0004 Teile Kohlensäure enthält, und ist 0.00367 der von der französischen Sektion angenommene Wert des Ausdehnungskoeffizienten der Luft bei konstantem Druck ür jeden Normalgrad. — Nach A. LEDUC

(*Compt. rend.* **117**, (1893) 1072; — *C.-Bl.* **1894**, I 315) kann das Gewicht eines Liters Luft wegen der Veränderlichkeit ihrer Zusammensetzung um 0.1 mg schwanken. Es ist daher illusorisch, das Gewicht eines Liters Luft mit einer größeren Genauigkeit als auf $^1/_{20}$ mg bestimmen zu wollen, wenigstens, wenn man nicht gleichzeitig die genauere Zusammensetzung der gewogenen Luft bestimmt. Aus demselben Grunde ist es zwecklos, die Dichte eines anderen Gases in bezug auf Luft genauer als auf $^1/_{10\,000}$ zu bestimmen.

Da 1 l Wasserstoff nach LEDUC 0.08985 g, nach RAYLEIGH 0.09001 g wiegt (*Proc. R. S. London* **53**, (1893) 134) ist das auf H = 1 bezogene spezifische Gewicht der Luft nach ersterem = 14.394, nach letzterem = 14.368. Das auf Wasser von 4° bezogene spez. Gew. der Luft ist nach LEDUC $\frac{1}{773.21}$, nach RAYLEIGH $\frac{1}{773.23}$. S. hierzu auch W. LASCH (*Pogg. Ergänzungsbd.* **3**, 322; — *C.-Bl.* **1852**, 148). — 1 l Wasser von 4° ist 773mal so schwer als 1 l Luft bei 0° und 760 mm.

Zusammendrückbarkeit. Die atmosphärische Luft gehorcht, wie die meisten Gase, nicht streng dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetze. NATTERER (*Wien. Akad. Ber. math. naturw. Cl.* **5**, (1850) 351; **12**, (1854) 199; — *J. B.* **1851**, 59; **1854**, 87) beobachtete, daß sich die Luft bei sehr hohen Drucken (bis 2790 Atm.) nur in einem weit geringeren Verhältnis komprimieren ließ, als nach dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetze zu erwarten war. Siehe hiezu AMAGAT (*Compt. rend.* **107**, (1888) 522. — L. CAILLETET (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1131; — *J. B.* **1870**, 52) untersuchte die Zusammendrückbarkeit der Luft bei Drucken zwischen 60 und 705 Atm.; sie zeigt bei 80 Atm. ein Maximum und nimmt mit steigendem Drucke ständig ab. — Nach AMAGAT (*Compt. rend.* **75**, (1872) 479; — *J. B.* **1872**, 40) nähert sich die Zusammendrückbarkeit der Luft bei hohen Temperaturen (100° bis 320°) dem von dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetze geforderten Werte. — D. MENDELEJEW und KIRPITSCHEW (*Ber.* **7**, (1874) 486 und 1455; *J. B.* **1874**, 28) folgern aus ihren Versuchen: 1. das BOYLE-MARIOTTE'sche Gesetz ist ebensowenig anwendbar für Luft bei geringem Drucke, wie für Luft bei hohem Drucke; 2. die Luft weicht im Verhältnis der Verminderung des Druckes immer mehr von diesem Gesetz ab. 3. Mit der Abnahme des Druckes verringert sich der Wert des Produktes PV so bedeutend, daß, wenn man für 650 mm PV = 1 annimmt, man für 0.5 mm PV = 0.6 erhält. 4. Die Abweichung von dem Gesetz übertrifft bedeutend die möglichen Beobachtungsfehler. — Bei steigender Verdünnung fand sich die Elastizität der Luft stets höher als sie nach dem MARIOTTE'schen Gesetz sein müßte. SILJESTRÖM (*Pogg. Ann.* **151**, (1874) 451 und 573; — *J. B* **1874**, 29). — V. HEMILIAN, D. MENDELEJEFF und S. BOGUSKY (*Ber.* **9**, (1876) 1312 und 1341; — *J. B* **1876**, 39) beobachteten für Luft negative Abweichungen, d. h. eine größere Zusammendrückung als dem Gesetz von MARIOTTE entspräche, bei Drucken über 1 Atm., und positive zwischen 20 und 650 mm Druck. — Im Gegensatz zu MENDELEJEW und KIRPITSCHEW (s. oben) hat AMAGAT (*Compt. rend.* 82, (1876) 914; — *J. B.* **1876**, 39) gefunden, daß die Luft unter dem sehr geringen Druck von 6.5 bis 10.5 mm Quecksilber dem MARIOTTE'schen Gesetz mit vollkommener Strenge folgt. — Die Luft folgt regelmäßig dem MARIOTTE'schen Gesetze von 100° an, nicht allein zwischen 1 und 2 Atm., sondern bis zu 8 Atm. und wahrscheinlich auch unter beträchtlich stärkeren Drucken. AMAGAT (*Compt. rend.* **93**, (1881) 306; — *J. B.* **1881**, 68); auch noch bei einem Druck von 0.001 m, AMAGAT (*Compt. rend.* **95**, (1882) 281; — *J. B.* **1882**, 55). — Wenn ein Luftquantum bei 760 mm Druck und 15° das Volumen 1 einnimmt, so zeigt es unter folgenden Drucken bei der gleichen Temperatur die beigesetzten Volumina:

Druck:	750	1000	1500	2000	2500	3000 Atm.
Volumen:	0.002200	0.001974	0.001709	0.001566	0.001469	0.001401

AMAGAT (*Compt. rend.* **107**, (1888) 522). Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß bei hohen Drucken der Koeffizient der Kompressibilität von Gasen von derselben Größenordnung wie derjenige von Flüssigkeiten ist. Die Werte sind als vorläufige zu betrachten, weil die Volumänderung der benutzten Gefäße noch nicht direkt bestimmt wurde.

Der *Ausdehnungskoeffizient* ist nach AMAGAT (*Compt. rend.* **74**, (1872) 1299; — *J. B.* **1872**, 41) 0.00367 für trockene und 0.00368 bis 0.00369 für feuchte Luft, nach Ph. JOLLY (*Pogg. Ann*, **1874**, *Jubelbd.* 82) 0.00366957 ± 0.00000309 nach D. MENDELEJEFF und N. KAJANDER (*Compt. rend.* **82** (1876) 450; — *J. B.* **1876**, 77) 0.0036843 unter atmosphärischem Druck. (S. auch *Ber.* **8**, (1875) 1680). — Nach A. CAZIN (*Ann. chim. phys.* [4] **20**, (1870) 251; — *J. B.* **1870**, 56) ist der Ausdehnungskoeffizient der Luft bei 5 Atm. derselbe wie unter gewöhnlichem Druck.

H. TEUDT (*Z. phys. Chem.* **26**. (1898) 113 (*R.*) fand bei Temperaturen zwischen 350

und 500° eine um 2 bis 3% größere Ausdehnung als dem GAY-LUSSAE-BOYLE'schen Gesetz entspricht. Chemisch dargestellter Sauerstoff oder Stickstoff zeigt diese Abweichung nicht. Die Abweichungen sind verschieden, je nachdem die Luft aus dem Laboratorium oder aus einem Garten stammte. Nach Absorption des Sauerstoffs durch Pyrogallol blieben die Abweichungen oberhalb 350° ebenso groß wie bei unveränderter atmosphärischer Luft. Nach längerer Diffusion stiegen sie bis auf 5.6%. Luft, die in Wasser gelöst war, zeigte nach dem Austreiben und nach Entfernung des Sauerstoffs oberhalb 350° Ausdehnungen, die um 6.6% zu groß waren. TEUDT vermutet, daß der atmosphärische Stickstoff leicht dissoziierbare Moleküle besitzt, wodurch die beobachteten Erscheinungen hervorgerufen werden.

Ueber die *Viskosität* bzw. den *Reibungsköffizienten* der Luft siehe O. E. MEYER (*Pogg. Ann.* **143**, (1871) 14; **148**, (1873) 1, 203); J. PULUJ (*C.-Bl.* **1874**, 178); A. v. OBERMAYER (*Wien. Akad. Ber.* II, **71**, (1875) 281; **73**, (1876) 433); A. KUNDT und E. WARBURG (*Pogg. Ann.* **155**, (1875) 337 und 525); WARBURG (*Pogg. Ann.* **159**, (1876) 399); W. CROOKES (*Proc. R. S. London* **31**, (1881) 446); O. SCHUMANN (*Ann. Phys. (Wied.)* [2] **23**, (1884) 353); H. SCHNEEBELI (*Ann. Phys. Beibl.* **9**, (1885) 770); S. W. HOLMAN (*Phil. Mag.* [5] **3**, (1877) 81; [5] **21**, (1886) 199).

Das Wärmeleitungsvermögen fand J. STEFAN (*Wien. Akad. Ber.* **65**, (1872) II 45; — *J. B.* **1872**, 43) zu 0.0000558 (C.-G.-S.-Einheiten) oder 3360 mal kleiner als das des Eisens, während MAXWELL es als 3500 mal kleiner berechnet hatte. — Nach L. GRAETZ (*Ann.* (*Wied.*) [2] **14**, (1881) 232 und 541 ist das Wärmeleitungsvermögen bei 0° $k_0 = 0.00004838$, bei 100° $k_{100} = 0.00005734$; der Temperaturkoeffizient γ aus $k_{100} = k_0 (1 + 100\gamma)$ ist 0.00185. Siehe hierzu A. WINKELMANN (*Ann.* (*Wied.*) [2] **14**, (1881) 534), ferner (*Pogg. Ann.* **157**, (1876) 497; **159**, (1876) 177); J. JANSSEN (*Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **1879**, 701); CHRISTIANSEN (*Ann.* (*Wied.*) [2] **14**, (1881) 23. — Die trockene Luft absorbiert 50 bis 60% der Wärmestrahlen, welche aus einer bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzten Quelle in sie eindringen. Das Absorptionsvermögen der feuchten Luft übertrifft das der trockenen um mehrere Prozente. H. BUFF (*Pogg. Ann.* **258**, (1876) 177; — *J. B.* **1876**, 79). — Im Gegensatz hierzu fand TYNDALL (*Proc. R. S. London* **30**, (1880) 10), daß die Luft vollkommen diatherman ist.

Ueber das *Verhältnis der spezifischen Wärme der Luft bei konstantem Druck zu dem bei konstantem Volum* s. KOHLRAUSCH (*Pogg. Ann.* **136**, (1869) 618; **149**, (1873) 579; WITTE (*Pogg. Ann.* **138**, (1869) 155; **140**, (1870) 657); W. C. RÖNTGEN (*Pogg. Ann.* **141**, (1870) 552; **148**, (1873) 580); JAMIN u. RICHARD (*Compt. rend.* **71**, (1870) 336; CAZIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **20**, (1870) 251); AMAGAT (*Compt. rend.* **77**, (1873) 1325); WÜLLNER (*Ann.* (*Wied.*) [2] **4**, (1878) 321); P. A. MÜLLER, *Ann.* (*Wied.*) [2] **18**, (1883) 94. —
Nach E. WIEDEMANN beträgt die *spezifische Wärme* der Luft bei konstantem Druck und bei 0°: 0.2389 (*Pogg. Ann.* **157**, (1876) 1; *J. B.* **1876**, 66).

Optische Eigenschaften. Ueber die Absorption des Sonnenlichtes durch die Atmosphäre s. unter Sauerstoff S. 11. und EGOROFF (*Compt. rend.* **93**, (1881) 788; **95**, (1882) 447; — *J. B.* **1882**, 188). H. WILD (*Arch. sc. phys. nat.* [2] **34**, 173; — *J. B.* **1869**, 174) hat gefunden, daß der in der Luft suspendierte, nur durch ganz besondere Vorsichtsmaßregeln (s. S. 59 u. 60) entfernbare Staub deren Durchsichtigkeit in sehr hohem Grade verringert, und daß die von Staub nahezu befreite Luft mehr Licht absorbiert, wenn sie mit Wasserdampf gesättigt als wenn sie trocken ist. — Ueber das *Brechungsverhältnis* des Lichts für den Uebergang aus dem leeren Raum in die Atmosphäre und über das *Dispersionsvermögen* der Luft s. MONTIGNY (*Instit.* **1868**, 139; — *J. B.* **1868**, 122); ferner MASCART (*Compt. rend.* **78**, (1874) 617 und 679; — *J. B.* **1874**, 149); V. v. LANG (*Pogg. Ann.* **153**, (1874) 448; — *J. B.* **1874**, 150); RAMSAY und TRAVERS (*Proc. R. S. London* **62**, (1897) 225; *C.-Bl.* **1898**, I 429).

Ueber das *Bandenspektrum* der Luft s. A. WÜLLNER, (*Pogg. Ann*, **147**, (1872) 321; — *J. B.* **1872**, 143); E. GOLDSTEIN, (*Ann.* (*Wied.*) [2] **15**, (1882) 280; — *J. B.* **1882**, 184) und die Literaturangaben unter Spektrum des Sauerstoffs S. 11.

Ueber den *elektrischen Leitungswiderstand der Luft* gegen das Durchschlagen des Induktionsfunkens s. A. OVERBECK (*Pogg. Ann.* **155**, (1875) 80); über den elektrischen Leitungswiderstand der verdünnten Luft TH. HOLMÉN (*Ann.* (*Wied.*) [2] **26**, (1885) 55).

Ueber die *Jonisation und Leitfähigkeit der Luft* s. WILSON (*Proc. R. S. London* **68**,

151; — *C.-Bl.* **1901**, I 1349); Mc Lennan u. Burton (*Phil. Mag.* [6] 5, (1903) 699; [6] 6, (1903) 343; — *C.-Bl.* **1903**, II 5 und 786); Wilson (*Phil. Mag.* [6] 7, (1904) 681; — *C.-Bl.* **1904**, II 76); Sokoloff (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **36**, (1904) *phys. Teil* 143; — *C.-Bl.* **1904**, II 684); Mc Clung (*Phil. Mag.* [6] 8, (1904) 357; — *C.-Bl.* **1904**, II 932); G. C. Schmidt (*Physikal. Ztschr.* **5**, 445; — *C.-Bl.* **1904**, II 758); A. Righi (*Atti R. Accad. Lincei* **13**, II 233; — *C.-Bl.* **1904**, II 1187); Jaffé (*Phil. Mag.* [6] 8, (1904) 556; — *C.-Bl.* **1904**, II 1197); A. S. Eve (*Phil. Mag.* [6] 8, (1904) 610; — *C.-Bl.* **1904**, II 1586); Conrad und Topolansky (*Physikal. Ztschr.* 5, 749; — *C.-Bl.* **1904**, II 1587); Lenard (*Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 485; — *C.-Bl.* **1904**, II 1688); Brunner (*Ann. Phys.* [4] 15, (1904) 554; — *C.-Bl.* **1904**, II 1688). — Ueber die Radioaktivität der Luft s. J. Elster u. H. Geitel (*Phys. Ztschr.* **5**, 11—20; — *C.-Bl.* **1904**, I 342); A. Gockel (*Phys. Ztschr.* 5, 591; — *C.-Bl.* **1904**, II 1187); A. B. Chauveau (*Compt. rend.* **139**, (1904) 531; — *C.-Bl.* **1904**, II 1276).

Flüssige Luft. Nachdem es Natterer (*Wien. Akad. Ber. mathem.-naturw. Cl.* **5**, (1850) 351; **12**, (1854) 199; — *J. B.* **1851**, 59; *C.-Bl.* **1854**, 673) nicht gelungen war, die atmosphärische Luft zu verflüssigen, obwohl er sie bis auf 2790 Atm. komprimierte, erhielt L. Cailletet (*Compt. rend.* **84**, (1877) 1270) flüssige Luft in Form eines Nebels, als er trockene, kohlensäurefreie Luft auf 200 Atm. komprimierte und dann sich rasch ausdehnen ließ. Später (*Compt. rend.* **86**, (1878) 97) verflüssigte er Luft durch Kompression auf 200—225 Atm. und gleichzeitige Abkühlung mittels flüssigen Stickoxyduls. J. Dewar (*Phil. Mag.* [5] **18**, (1884) 210) beschrieb einen einfachen Apparat, in dem er mittels flüssiger oder besser festen Stickoxyduls die Luft verflüssigte. Um die Eigenschaften der flüssigen Luft untersuchen und sie einige Zeit unter gewöhnlichem Druck an der Luft aufbewahren zu können, ohne daß sie siedete, verwendete Dewar (*Chem. N.* **69**, (1894) 29 u. 39) Gläsgefäße, die konzentrisch von einem zweiten, möglichst vollständig evakuierten umgeben sind (Vakuummantelgefäße, Dewar-Gefäße). Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Außenseite des inneren Gefäßes mit einem Silberspiegel bedeckt ist. Später (*Chem. N.* **71**, (1895) 192 u. 199) verwendete Dewar Gefäße, bei denen sich in dem leeren Raum etwas flüssiges Quecksilber befindet, dessen Dämpfe den Zwischenraum erfüllen und sich als glänzender Metallspiegel an dem inneren Gefäße niederschlagen, sobald flüssige Luft in dieses eingegossen wird. (Abbildungen s. auch im *C-.Bl.* **1894**, I 573 und **1895**, I 1099). Einen Apparat zur Darstellung flüssiger Luft für Laboratoriumszwecke, den Dewar nach dem Linde'schen Prinzip konstruierte s. *Chem. N.* **73**, (1896) 40 — *C.-Bl.* **1896**, I 530. S. auch Dewar (*Proc. Chem. Soc. London* **1896/97**, Nr. 183, 186; — *C.-Bl.* **1898**, I 175). — Zur Geschichte der Maschinen für die Herstellung flüssiger Luft s. C. Linde (*Ber.* **32**, (1899) 925). Einen Apparat zur Luftverflüssigung s. ferner bei M. K. Olszewski (*Anz. Akad. Krakau* **1902**, 619; — *C.-Bl.* **1903**, I 544). — Ueber Aufbewahrungsgefäße für flüssige Luft s. ferner *C.-Bl.* **1900**, I 84; über das Arbeiten mit flüssiger Luft A. Stock und B. Hoffmann (*Ber*, **36**, (1903) 895).

Der Siedepunkt der Luft liegt bei — 192.2° (thermoelektrisch bestimmt). Wroblewski (*Compt. rend.* 98, (1884) 982). — Olszewski (*Compt. rend.* 99, (1884) 184) beobachtete folgende *Beziehungen zwischen Dampfdruck und Temperatur* der flüssigen Luft:

Druck	Temperatur	Druck	Temperatur
39.0 Atm.	— 140° (Krit. Punkt)	12.5 Atm.	— 160.5°
33.0 „	— 142°	6.8 „	— 169°
27.5 „	— 146°	4.0 „	— 176°
20.0 „	— 152°	1 „	— 191.4°
14.0 „	— 158.5°	Vakuum	— 205°

Der gesättigte Dampf der atmosphärischen Luft scheint eine eigene Spannkraftskurve zu haben, die der Zusammensetzung der Luft ent-

sprechend viel näher an die Kurve des Stickstoffs als an die des Sauerstoffs kommt. Kohlensäurehaltige Luft schäumt unter dem atmosphärischen Druck ganz gewaltig. S. v. WROBLEWSKI (*Wien. Akad. Ber., mathem.-naturw. Cl.* II **90**, (1885) 667; *Monatsh. Chem.* **6**, (1885) 204). S. auch *Compt. rend.* **100**, (1885) 779. — Als ein Gemenge verschiedener Gase verflüssigt sich die Luft nicht in homogener Weise. Unter geeigneten Versuchsbedingungen lassen sich zwei übereinanderliegende, durch eine Meniscusfläche scharf getrennte, heterogene Flüssigkeiten erhalten, welche einzeln gesammelt und analysiert werden können. Der leichter zu verflüssigende Sauerstoff überwiegt in der unteren Flüssigkeit. Wird Luft, welche durch sehr starken Druck verflüssigt worden war, entspannt und dem Druck von einer Atmosphäre ausgesetzt, so steigt ihr Siedepunkt von — 191.4° auf — 187° infolge der stetigen Veränderung ihrer Zusammensetzung. Da der Stickstoff rascher verdampft als der Sauerstoff, nähert sich die Temperatur der siedenden Flüssigkeit dem Siedepunkte des reinen Sauerstoffs. S. v. WROBLEWSKI (*Wien. Akad. Ber. mathem.-naturw. Klasse* II **92**, (1885) 639; *Ann.* (*Wied.*) [2] **26**, (1885) 134; *Monatsh. Chem.* **6**, (1885) 621; *Compt. rend.* **101**, (1885) 635). Siehe dort auch eine Tabelle der Siedetemperaturen der flüssigen Luft bei Drucken unter einer Atmosphäre. — Flüssige Luft hat unter einem Druck von 10 mm eine Temperatur von — 220° (Wasserstoffthermometer); unter 4 mm bleibt sie noch flüssig und durchsichtig. OLSZEWSKI (*Compt. rend.* **101**, (1885) 238; — *J. B.* **1885**, 155). — Ueber die Destillation von flüssiger Luft und die Zusammensetzung der gasförmigen und flüssigen Phasen s. E. C. C. BALY (*Phil. Mag.* [5] **49**, (1900) 517; — *C.-Bl.* **1900**, II 82) und A. GRUSINOW (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **32**, (1900) [Physik. Teil] 107; — *C.-Bl.* **1900**, II 410). S. hierzu auch K. T. FISCHER u. H. ALT (*Ann. Phys.* [4] **9**, (1902) 1149; — *C.-Bl.* **1903**, I 221) und D. A. GOLDAMMER (BOLTZMANN-*Festschrift* 410; — *C.-Bl.* **1904**, I 1322). — Die mittels eines Pentanthermometers bestimmte Temperatur der von einer HAMPSON-Maschine gelieferten flüssigen Luft betrug je nach Art des Arbeitens zwischen — 194.5° und 191°, der Sauerstoffgehalt zwischen 28 und 57 %. E. ERDMANN (*Ber.* **37**, (1904) 1193).

Ueber die fraktionierte Kondensation der Luft in Hinsicht auf die kommerzielle Darstellung von Sauerstoff, s. diesen Bd. S. 7, ferner LE SUEUR (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, (1904) 350; — *C.-Bl.* **1904**, I 1463) und G. CLAUDE (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1659; **137**, (1903) 783; — *C.-Bl.* **1903**, II 278 und **1904**, I 8).

Dichte der flüssigen Luft. Da sich die Zusammensetzung der flüssigen Luft beim Stehen unter Atmosphärendruck stetig ändert, ist auch ihr spezifisches Gewicht veränderlich. LADENBURG und KRÜGEL (*Ber.* **32**, (1899) 46) haben mittels eines gläsernen Senkkörpers folgende Werte ermittelt:

	Spez. Gewicht	Sauerstoffgehalt
I.	0.9951	53.83 % (frisch kondensierte Luft);
II.	1.029	64.2 % (Luft nach einigen Stehen);
III.	1.112	93.6 % (nach 1 bis 2tägigem Stehen).

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich, daß flüssige Luft von der Zusammensetzung der atmosphärischen, bei ihrem Siedepunkt das spez. Gew. 0.87 bis 0.90 haben würde. Mittels eines silbernen Senkkörpers erhielten LADENBURG und KRÜGEL (*Ber.* **32**, (1899) 1415) folgende Zahlen:

	Spez. Gewicht	Sauerstoffgehalt
I.	1.015	53.6 %
II.	1.068	72.15 %
III.	1.133	94.4 %

Hieraus läßt sich für die Dichte der flüssigen Luft bei ihrem Siedepunkte folgende Gleichung ableiten: $d_x = 0.86 + 0.00289\,x$, in der x den Sauerstoffgehalt in Prozenten bedeutet. — Eine ältere Angabe über die

Dichte der flüssigen Luft findet sich bei S. v. WROBLEWSKI (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1010; — *C.-Bl.* **1886**, 529). — Ueber die Verdampfungswärme der flüssigen Luft s. T. ESTREICHER (*Z. phys. Chem.* **49**, (1904) 597). — Ueber das Absorptionsspektrum der flüssigen Luft s. unter Sauerstoff (S. 11), ferner LIVEING u. DEWAR (*Compt. rend.* **121**, (1895) 162; — *C.-Bl.* **1895**, II 462). — Der Brechungsindex der flüssigen Luft ist μ_D 1.2062. LIVEING u. DEWAR (*Phil. Mag.* [5] **36**, (1893) 328; — *C.-Bl.* **1893**, II 907).

In flüssige Luft eingehängt, nehmen sowohl Nichtleiter der Elektrizität (Siegellack, Glas usw.) als auch Metallstücke, die an Kokonfäden befestigt sind, elektrische Ladungen an. Durch Filtrieren verliert die Luft diese Eigenschaft, nimmt sie aber wieder an nach Zufuhr von Feuchtigkeit (durch Anhauchen) zur ursprünglich eisfreien Luft. Es ist also die Reibung des in der flüssigen Luft enthaltenen Eises, welche den eingetauchten Körper negativ, das Eis aber positiv elektrisiert. H. EBERT u. B. HOFFMANN (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1900**, 107; — *C.-Bl.* **1900**, II 153).

Flüssige Luft findet im Laboratorium Verwendung zur Erzeugung tiefer Temperaturen; s. z. B. O. RUFF (*Ber. Pharm.* **11**, (1901) 277; — *C.-Bl.* **1901**, II 391). — A. LADENBURG (*Ber.* **31**, (1898) 1968) gibt folgende *Vorlesungsversuche mit flüssiger Luft* an. Beim Einleiten in eine mit filtrierter flüssiger Luft teilweise gefüllte DEWAR'sche Flasche fällt das Kohlendioxyd als Schnee herab. Quecksilber erhärtet sofort. Alkohol, der sich in flüssiger Luft nicht löst, bildet große Tropfen, die bald hart und kristallinisch werden. Ozon wird zu einem schwarzblauen Oel kondensiert. Acetylen erstarrt kristallinisch und kann dann wie eine Kerze angezündet werden usw. — Weitere Versuche bei DEWAR (*Chem. N.* **69**, (1894) 29 u. 39; — *C.-Bl.* **1894**, I 575 und *Chem. N.* **71**, (1895) 192 u. 199; — *C.-Bl.* **1895**, I 1099).

Feste Luft wurde vielleicht schon von CAILLETET (*Compt. rend.* **86**, (1878) 97) erhalten. DEWAR (*Chem. N.* **69**, (1894) 29 u. 39; **71**, (1895) 192 u. 199) beschreibt sie als eine klare, durchsichtige feste Masse.

Ueber die Löslichkeit der Luft bzw. des Sauerstoffs in Wasser, s. Bd. I, 13 u. 14 und O. PETTERSON und K. SONDÉN (*Ber.* **22**, (1889) 1439).

WINKLER (bei LUNGE *Chem.-techn. Unters. Meth.* Bd. I. S. 322 (1904)) gibt folgende Tabelle über den Gehalt von 1000 ccm Wasser, das bei normalem Barometerstand mit CO_2- und NH_3-freier Luft gesättigt ist (LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physik.-Chem. Tabellen* 3. Aufl. (1905) 605):

Temp.	O ccm *)	N,A etc. ccm	Summe ccm	O-Gehalt der gelösten Luft %	Temp.	O ccm	N,A etc. ccm	Summe ccm	O-Gehalt der gelösten Luft %
0°	10.19	18.99	29.18	34.91	16°	6.89	13.25	20.14	34.21
1	9.91	18.51	28.42	34.87	17	6.75	13.00	19.75	34.17
2	9.64	18.05	27.69	34.82	18	6.61	12.77	19.38	34.12
3	9.39	17.60	26.99	34.78	19	6.48	12.57	19.02	34.08
4	9.14	17.18	26.32	34.74	20	6.36	12.32	18.68	34.03
5	8.91	16.77	25.68	34.69	21	6.23	12.11	18.34	33.99
6	8 68	16.38	25.06	34.65	22	6.11	11.90	18.01	33.95
7	8.47	16.00	24.47	34.60	23	6.00	11.69	17.69	33.90
8	8.26	15.64	23.90	34.56	24	5.89	11.49	17.38	33.86
9	8.06	15.30	23.36	34.52	25	5.78	11.30	17.08	33.82
10	7.87	14.97	22.84	34.47	26	5.67	11.12	16.79	33.77
11	7.69	14.65	22.34	34.43	27	5.56	10.94	16.50	33.73
12	7.52	14.35	21.87	34.38	28	5.46	10.75	16.21	33.68
13	7.35	14.06	21.41	34.34	29	5.36	10.56	15.92	33.64
14	7.19	13.78	20.97	34.30	30	5.26	10.38	15.64	33.60
15	7.04	13.51	20.55	34.25					

*) bei 0° und 760 mm.

Eine weitere Tabelle WINKLER's über die Löslichkeit der Luft in Wasser zwischen 0° und 100° s. *Ber. dtsch. chem. Ges.* **34**, (1901) 1408.

W. Prandtl.

WASSERSTOFF.

Zusammensetzung des Wassers:

SCHEELE. *Crell. Ann.* **1785**, **2**, 229 u. 291.
CAVENDISH. *Crell. Ann.* **1785**, **1**, 324.
WATT. *Crell. Ann.* **1788**, **1**, 23 u. 36.
MEUSNIER u. LAVOISIER. *Crell. Ann.* **1788**, **1**, 354, 441 u. 528.
LAVOISIER. *System der antiphlogiistschen Chemie, übers. von Hermbstädt* 123. — *Crell. Chem. J.* **3**, 151 (Vermeintliche Verwandlung des Wassers in Erde).
BERZELIUS u. DULONG. *Ann. Chim. Phys.* **15**, 386.
DUMAS. *Compt. rend.* **14**, 537.
ERDMANN u. MARCHAND. *J. pr. Chem.* **26**, 461.
s. auch die auf S. 12 und 13 dieses Bandes zitierten Abhandlungen.

Hydrat- u. Kristallwasser:

BERZELIUS. *Gilb.* **40**, 246.
GRAHAM. *Phil. Mag. J.* **6**, 327; *Pogg.* **38**, 123; *J. pr. Chem.* **5**, 90. — *Ann. Pharm.* **29**, 1. — *Lehrb.* **1**, 334.
FREMY. *J. Pharm.* **11**, 169; Ausz. *Ann. Pharm.* **64**, 223.

Absorption der Gasarten durch Wasser:

PRIESTLEY. *Americ. Transact.* **5**, 21; *Crell. Ann.* **1798**, **1**, 40; *Exp. and Obs. on air* **2**, 263. — CAVENDISH. *Phil. Trans.* **56**, 161. — BERGER. *J. Phys.* **57**, 5; *Gilb.* **20**, 168. — DALTON. *Manchester Memoirs, Sec. Ser.* **1**, 284; **5**, 11; *N. Syst.* **1**, 219; *Ann. Phil.* **7**, 215; *Schw.* **17**, 160. — W. HENRY. *Phil. Trans.* **93**, 29 u. 274; zum Teil *Gilb.* **20**, 147. — v. HUMBOLDT u. GAY-LUSSAC. *J. Phys.* **60**, 129; *Gilb.* **20**, 129. — BERTHOLLET. *Ann. Chim.* **53**, 239; *Gilb.* **20**, 166. — DE MARTY. *Ann. Chim.* **61**, 271; *Gilb.* **28**, 417; *N. Gehl.* **4**, 141. — CARRADORI. *Ann. di Stor. nat. di Pavia* **5**, 12 u. 15; *Gilb.* **28**, 413. — THEOD. DE SAUSSURE. *Bibl. brit.; Gilb.* **47**, 163. — THOMSON. *Système de Chim. trad. p. Riffault sur la 5. éd.* **3**, 61. — GRAHAM. *Ann. Phil.* **28**, 69. — BAUMGARTNER. *Zeitschr. Phys. Math.* **8**, 9.
BUNSEN. *Ann. Pharm.* **93**, 1; *Chem. Centr.* **1855**, 145; *J. B.* **1855**, 278 — *Ann. Pharm.* **95**, 1; *J. B.* **1855**, 278. — *Gasom. Method.* Braunschweig **1857**, 136.
CARIUS. *Ann. Pharm.* **94**, 129; *Chem. Centr.* **1855**, 433; *J. B.* **1855**, 279.

Verflüssigung des Wasserstoffs:

L. CAILLETET. *Compt. rend.* **85**, (1877) 1217, 1270—1272; **98**, (1884) 305; *J. B.* **1877**, 68, 69; **1884**, 322.
R. PICTET. *Compt. rend.* **86**, (1878) 106; *Ann. Chim. Phys.* [5] **13**, (1878) 145—228 (5. Kapitel).
S. v. WROBLEWSKI. *Compt. rend.* **98**, (1884) 149, 304, 982; **100**, (1885) 979. — *Monatsh. Chem.* **9**, (1888) 1067.
K. OLSZEWSKI. *Compt. rend.* **98**, (1884) 365, 913; **99**, (1884) 133; **101**, (1885) 238. — *Phil. Mag.* [5] **39**, (1895) 188; [5] **40**, (1895) 202. — *Naturw. Rundsch.* **10**, (1895) 200. — *Anz. Akad. Wiss.* Krakau **1902**, 619; **1903**, 241.
J. DEWAR. *Chem. N.* **70**, (1894) 115; **73**, (1896) 40; **84**, (1901) 281, 293; **91**, (1905) 216. — *Proc. Royal Soc.* London **64**, (1898) 227; **73**, (1904) 251. — *Proc. Chem. Soc.*

1897/98, Nr. **195**, 129; Nr. **196**, 146; **15**, (1899) 70. — *J. Chem. Soc.* London **73**, (1898) 528. — *Sill. Am. J. Sc.* [4] **11**, (1901) 291. — *Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, (1901) 417. — *Compt. rend.* **129**, (1899) 451. — *Naturw. Rundsch.* **18**, (1903) 65, 81, 93,

Einschliessung des Wasserstoffs durch Metalle und Permeabilität derselben:

GRAHAM. *Phil. Mag.* [4] **32**, 401, 503; *Pogg.* **129**, 548; *Ann. Pharm. Suppl.* **5**, 1; *J. B.* **1866**, 43. — *Lond. R. Soc. Proc.* **15**, 502; *J. B.* **1866**, 1045. — *Lond. R. Soc. Proc.* **16**, 422; *Ann. Pharm. Suppl.* **6**, 284; *Pogg.* **134**, 321; *J. B.* **1868**, 138. — *Compt. rend.* **68**, 1511; *Pogg.* **138**, 49. — *Deutsche Ges.* **2**, 42. - *Chem. Soc. J.* [2] **7**, 419. — *Lond. R. Soc. Proc.* **17**, 212 u. 500; *Ann. Pharm.* **150**, 353 u. **152**, 168.

DEVILLE u. TROOST. *Compt. rend.* **56**, 977; *Ann. Pharm. Suppl.* **2**, 387; *J. B.* **1863**, 23. — *Compt. rend.* **57**, 894, 965; *J. pr. Chem.* **91**, 72; *Chem. Centr.* **1864**, 292, 299; *J. B.* **1863**, 26.

DEVILLE. *Compt. rend.* **59**, 102; *Anal. Zeitschr.* **3**, 351; *J. B.* **1864**, 89.

CAILLETET. *Compt. rend.* **58**, 327, 1057; *Anal. Zeitschr.* **3**, 353; *J. B.* **1864**, 90. — *Compt. rend.* **60**, 344. — *Compt. rend.* **66**, 847; *J. B.* **1868**, 137.

Einleitung der Verbrennung durch Platin: s. die S. 15 angeführten Schriften und im Text.

Wasserstoff; brennbare Luft, Hydrogen; in Legierungen mit Metallen: *Hydrogenium*, GRAHAM.

Geschichte. — Das Wasser galt lange als ein einfacher Stoff. Man glaubte einige Zeit, es könne durch wiederholte Destillation in eine Erde verwandelt werden, bis LAVOISIER 1773 zeigte, daß die sich hierbei in den gläsernen Destilliergefäßen absetzende Erde vom Glase herrühre. — Daß beim Auflösen einiger Metalle in verdünnten Säuren sich brennbare Luft entwickele, war schon früher bekannt. CAVENDISH u. WATT zeigten 1781 zuerst, daß aus der bei der Verbrennung stattfindenden Verbindung der brennbaren Luft mit Sauerstoff W. entstehe; LAVOISIER zerlegte hierauf das W. wieder in seine Bestandteile. v. HUMBOLDT u. GAY-LUSSAC zeigten, daß sich 1 Vol. Sauerstoff genau mit 2 Vol. Wasserstoff zu Wasser vereinigt, während LAVOISIER u. MEUSNIER das Verhältnis von 12 : 23, FOURCROY, VAUQUELIN u. SEGUIN das von 100 : 205 und NICHOLSON u. CARLISLE das von 72 : 143 gefunden hatten. — Die Zerlegung des W. in seine Bestandteile mit Hilfe des elektrischen Stromes gelang zum ersten Male den holländischen Chemikern DEIMANN u. PAETS VON TROOSTWYK im Jahre 1789. Die darauf folgenden Versuche über die Elektrolyse des W., die mit mehr oder minder unreinem W. und in Glasgefäßen vorgenommen wurden, führten zu der Ansicht, daß dabei ein Alkali und eine Säure entstünde. P. L. SIMON (*Gilb.* **8**, (1801) 41 und 492; **9**, (1801) 386) erkannte dann, daß bei der Elektrolyse des W. Wasserstoff und Sauerstoff entstehen, und daß das Alkali und die Säure von Verunreinigungen herrühren. Zu demselben Ergebnis führten DAVY's Versuche. (Nach A. NEUBURGER (*Ber.* **36**, (1903) 3572). — Nach DUCKWORTH (*Chem. N.* **53**, (1886) 250; *J. B.* **1886**, 322) haben die Chinesen schon vor PRIESTLEY Kenntnis von der Zusammensetzung des W. gehabt. — THÉNARD entdeckte 1818 das Wasserstoffperoxyd. — Ueber Verflüssigung des Wasserstoffs s. S. 91.

Vorkommen. — Im unverbundenen Zustande, gemischt mit anderen Gasen in den Gasausströmungen der Vulkane und Fumarolen, BUNSEN (*Pogg.* **83**, 197; *J. B.* **1852**, 847), ACOSTA (*Compt. rend.* **36**, 779; *J. B.* **1853**, 896), CH. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. LEBLANC (*Compt. rend.* **47**, 317; *J. B.* **1858**, 790), CH. SAINTE CLAIRE DEVILLE, LEBLANC u. FOUQUÉ (*Compt. rend.* **55**, 75; **56**, 1185; *J. B.* **1862**, 808; **1863**, 880), in den Gasen der bunten Salze des Salzbergwerkes Staßfurt. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [2] **103**, 347; *J. B.* **1860**, 830). Das Gas, welches das verknisternde Steinsalz von Wieliczka in sehr komprimiertem Zustande eingeschlossen hält, scheint ein Gemenge von H, CO und CH_4 zu sein. H. ROSE (*Pogg.* **48**, 353) Vgl. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* **43**, 316; *Pogg.* **18**, 601). BUNSEN (*Pogg.* **83**, 197) fand darin kein H_2, sondern vorzugsweise CH_4 neben N_2, O_2 und CO_2. H. PRECHT (*Ber.* **12**, (1879) 557; *J. B.* **1879**, 1108) fand in den Gasen der Kalisalzbergwerke in der Umgebung von Staßfurt 93 Vol.-Proz. H. Er nimmt an, daß sich der H aus $FeCl_2$ und W. gebildet habe, nach $6FeCl_2 + 3H_2O = 4FeCl_3 + Fe_2O_3 + 3H_2$ (*Ber.* **13**, (1880) 2326; *J. B.* **1880**, 1508). — Ueber das Vorkommen freien Wasserstoffs in der Atmosphäre s. diesen Bd. S. 58. — Im Meteoreisen von Lenarto. GRAHAM (s. diesen Bd. S. 81); in einem Meteoreisen von Laurens County, Süd-Carolina. W. E. HIDDEN (*Americ. Journ. Sci.* [3] **31**, (1886) 461; *J. B.* **1886**, 2333); in Meteoreisen von Greenbrier County (ziemlich viel H); von Toluca (2.8 ccm H in 1 g); von Charka (0.28 ccm H in 1 g); von Rancho de la Pila (0.57 ccm in 1 g); von Obernkirchen, Schaumburg-Lippe (2.6 ccm H in 1 g). RAMSAY u. TRAVERS (*Proc. R. S. London* **60**, (1896) 442; *C.-Bl.* **1897**, I. 617). Das im Spiegeleisen, Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl eingeschlossene Gas besteht größtenteils aus H, desgleichen das im Koks enthaltene Gas. J. PARRY (*Am. Chemist* **4**, (1873—1874) 254; *J. B.* **1874**, 1083). — Die Gase, welche die grünen Pflanzenteile ausatmen, enthalten H und Kohlenwasserstoffe.

G. Pollacci (*C.-Bl.* **1901**, II. 938). H entwickelt sich bei vielen Zersetzungen organischer Stoffe, findet sich daher auch in den Darmgasen der Tiere. — Im verbundenen Zustande in größter Menge im W., von dem es 11.19 % (vgl. S. 114) ausmacht, in geringerer Menge in Verbindung mit P, S, J, Br, Cl, N; endlich in fast allen organischen Verbindungen.

Wasserstoff findet sich auf der Sonne. N. Lockyer (*Compt. rend.* **86**, (1878) 318). — Die dunklen Linien des Sonnenspektrums CFG' (in der Nähe von G) und h sind Wasserstofflinien. Das Spektrum der Protuberanzen ist identisch mit dem Wasserstoffspektrum. A. Cornu (*Compt. rend* **86** (1878) 315 und 530; *J. B.* **1878**, 185). — Die Linie H im Spektrum der Sonne, des Sirius und der Wega ist eine Wasserstofflinie. H. W. Vogel u. Paalzow (*Ber.* **13**, (1880) 274; *C.-B.* **1880**, 491). S. auch Young (*Americ. Journ. Sci.* [3] **20**, (1880) 353) und die Literaturangaben unter Spektrum des Wasserstoffs, diesen Bd. S. 77 u. 78.

Die gasförmigen Einschlüsse in kristallinischen Gesteinen (Granit, Gabbro, Gneiß, Basalt) enthalten beträchtliche Mengen H (bis zu 88.3 %). Tilden (*Chem. N.* **75**, (1897) 169); *Bull. Soc. Chim.* (Paris) [3] **20**, (1898) 66). — A. Gautier (*Compt. rend.* **131**, (1900) 647, 1276; **132**, (1901) 58, 189; *Ann. Chim. Phys.* [7] **22**, (1901) 101) beobachtete, daß beim Erhitzen gepulverten Granits, Basalts und anderer Eruptivgesteine für sich oder mit verdünnter sirupöser H_3PO_4 ein Gasgemenge entwickelt wird, das eine beträchtliche Menge H enthält. Es ist indes zweifelhaft, ob derselbe schon im freien Zustande in den Gesteinen enthalten ist; möglicherweise wird er erst beim Erhitzen des Gesteins bzw. bei der Einw. der Säure auf dasselbe gebildet. — Ramsay u. Travers (*Proc. R. S. London* **60**, (1896) 442; *C.-Bl.* **1897**, I. 617) fanden in 1 g Apatit 0.08 ccm H u. CO; im Serpentin vom Riffelhorn 0.8 ccm H; in Gneiß vom Diamiraigletscher, Kashmir, 2 ccm H pro 1 g; in blauem Thon, sowie in Carbonado und in grobem Sand von Kimberley eine beträchtliche Menge H und CO.

A. Gasförmiger Wasserstoff.

I. *Darstellung und Bildung.* — 1. *Am reinsten durch Anwendung des elektrischen Stromes.* — Man zersetzt eine Mischung von 1 T. H_2SO_4 und 10 T. W. in einem Apparate, welcher am Boden auf Quecksilber schwimmendes amalgamiertes Zink und in einiger Höhe ein Platinblech enthält, welche durch eingeschmolzene Platindrähte, das erstere mit der Kohle, das letztere mit dem Zink eines oder einiger Kohlenzinkelemente in Verbindung gesetzt wird. Bunsen (*Gasometr. Method.* Braunschweig, 1857, 72). Berzelius leitet in W., welches durch wenig NaCl leitend gemacht ist, zwei mit den Polen einer Volta'schen Säule verbundene Messingdrähte. — Man schmilzt einen Platindraht in eine Glasröhre ein, füllt sie mit W., welches durch Zusatz eines Salzes leitend gemacht worden ist, stülpt sie in ein damit gefülltes Gefäß um, in welches der positive Poldraht der Säule geleitet ist, während der eingeschmolzene Draht mit dem negativen Pol verbunden ist. — Fuchs (*Schw.* **15**, 494) stürzt einen Platintiegel in verd. HCl um, und legt auf seinen Boden eine Zinkplatte, wobei sich viel H im Tiegel ansammelt. — Döbereiner (*Gilb.* **68**, 55) bringt in eine unten mit Blase zugebundene, oben mit einem Gasentwicklungsrohr versehene Röhre eine Lsg. von NH_4Cl mit einem Platindraht, taucht sie in ein Gefäß, welches verd. HCl und Zink enthält, und verbindet das Zink mit dem Platindraht.

Apparate zur elektrolytischen Darstellung von H oder Knallgas (Voltameter) sind namentlich für gasanalytische Zwecke (Sauerstoffbestimmung) sehr zahlreich angegeben worden. Siehe z. B. Bunsen (*Gasometrische Methoden*, 2. Aufl. (1877) S. 76 und 80); A. W. Hofmann (*Ber.* **2**, (1869) 244); A. Ehrenberg (*Z. analyt. Chem.* **26**, (1887) 226); E. W. Magruder (*Am. Chem. J.* **19**, (1897) 810); J. L. Beeson (*J. Americ. Chem. Soc.* **26**, (1904) 324); S. S. Mereshkowsky (*C.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenkunde* II. **11**, (1904) 786, mit automatischer Regulierung des Druckes des ausströmenden Gases). — M. Vèzes u. J. Labatut (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 464) beschreiben einen zweckmäßigen Apparat, der, an die gebräuchlichen elektrischen Leitungen (110 Volt) angeschlossen, einen konstanten, beliebig lange Zeit andauernden Strom chemisch reinen Wasserstoffs liefert. Als Elektrolyt dient 30 %ige NaOH, als Elektroden Nickelbleche. — Theoretisches über die elektrolytische Wasserstoffentwicklung s. A. Coehn u. Caspari (*Z. f. Elektrochemie* **6**, (1899—1900) 37).

Ueber die technische Darstellung von Wasserstoff auf elektrolytischem Wege s. D. Latchinoff (*Patentbl.* **11**, (1890) 506; *C.-Bl.* **1890**, II. 640); R. Hammerschmidt u. J. Hess (*Chem Ztg.* **22**, (1898) 123); C. Winssinger (über Garuti's Verfahren, *Chem. Ztg.* **22**, (1898) 609); O. Schmidt (*Z. f. Elektrochemie* **7**, (1900—1901) 295; *C.-Bl.* **1901**, I. 4); E. Westphal (*C.-Bl.* **1902**, II. 1349).

Wird Wasserstoff durch Elektrolyse alkal. Lsgg. entwickelt, so enthält er immer Kohlenstoff, wenn das Alkali nicht ganz frei von Karbonat ist. HCl enthält oft organische Substanz, von der sie durch Destillation nicht befreit werden kann; H_2SO_4 kann dagegen

durch Destillation von Kohlenstoff rein erhalten werden und es ist deshalb möglich, durch Elektrolyse von verd. H_2SO_4 einen völlig kohlenstofffreien H zu erhalten. E. W. MORLEY (*Am. Chem. J.* **12**, (1890) 460; *C.-Bl.* **1890**, II. 734; *Americ. Journ. Sci.* [3] **41**, (1890) 220). Zur Reinigung des elektrolytischen H ließ MORLEY (*Z. f. physik. Chem.* **20**, (1891) 242; s. diesen Bd. S. 13) das Gas von Pd absorbieren und machte es dann durch Erhitzen des Palladiumwasserstoffs wieder frei.

2. *Durch Einwirkung der Alkali- (und Erdalkali-)metalle auf Wasser.* — Man bringt Kaliumamalgam in einer Gasentwicklungsflasche mit W. zusammen. — Das so erhaltene Gas ist geruchlos, erhält aber ähnlichen Geruch, wie das aus Zink entwickelte, wenn dem W. eine Säure zugesetzt wird. BERZELIUS (*Lehrb.* **1**, 147).

Ueber die Demonstration der Zerlegung des W. durch metallisches Na oder K siehe A. W. HOFMANN (*Einleitung in die moderne Chemie*, 6. Aufl. S. 4). Wenn man nach HOFMANN den Versuch in der Weise ausführt, daß man die auf dem W. schwimmende Na-Kugel mit einem löffelförmig gebogenen Drahtnetz auffängt und unter die Mündung des mit W. gefüllten Zylinders bringt, der zum Auffangen des Wasserstoffgases dient, ereignen sich oft heftige Explosionen. J. B. MERRICK (*Am. Chemist* 7, (1876—1877) 276; *J. B.* **1877**, 198). Sie sind dadurch veranlaßt, daß unter dem Löffel eine Luftblase zurückbleibt, und daß das an der freien Bewegung gehinderte Na sich entzündet und die Verpuffung des Knallgases herbeiführt. Man kann den Löffel entbehren, wenn man die Natriumkugel auf einer langen Nadel aufspießt und unter die Mündung des Zylinders bringt, wo sie sich alsbald von der Nadel ablöst, um in dem W. emporzusteigen. A. W. HOFMANN (*Ber.* **15**, (1882) 2663; *J. B.* **1882**, 206). — R. HITCHCOCK (*Am. Chemist* 7, (1876—1877) 277; *J. B.* **1877**, 198) empfiehlt, das Metall, um die lebhafte Bewegung des geschmolzenen Metallkügelchens und das Anlegen an die Gefäßwände zu verhüten, in die Mitte eines kleinen, auf dem W. schwimmenden Filterchens zu legen. — Ueber die Demonstration der Wasserzersetzung durch metallisches Ca s. A. SENIER u. R. CLARKE (*Chem. N.* **91**, (1905) 87; *C.-Bl.* **1905**, I. 993).

Bei Anw. von Metallen zur Darstellung von H hat man Verunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe zu gewärtigen. Namentlich ist diese Verunreinigung bei Alkalimetallen unvermeidlich, da diese immer, auch ohne Berührung mit Petroleum, durch ihre Darstellung mehr oder weniger beträchtliche Mengen von Acetylüren enthalten, welche sich mit W. in C_2H_2 und Hydrüre desselben umsetzen. Namentlich der mit K erhaltene H enthält immer mehrere Proz. C_2H_2, mit Na ist die Menge desselben geringer, aber doch noch immer deutlich erkennbar. — Das Verfahren zur Darstellung von H, welches am sichersten ist, besteht in der Elektrolyse, wobei man das Gas noch mit $KMnO_4$ und geschmolzenem KOH reinigt und trocknet. BERTHELOT (*Bull. Soc. Chim.* (Paris) [3] 5, (1891) 576).

3. *Durch Einwirkung von Wasser auf Aluminium bei Gegenwart von wenig Kaliumpermanganat.* — H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (siehe Bd. II, Abt. 2 unter Aluminium) hat angegeben, daß W. durch Al nicht zerlegt wird, auch nicht (oder nur schwierig) bei höheren Temperaturen. Es ist jedoch möglich, eine stürmische Wasserstoffentwicklung hervorzurufen, wenn man Al auf kochendes W. einwirken läßt in Ggw. von einigen Tropfen einer verd. Lsg. von $KMnO_4$, wobei die Rosafärbung verschwindet, und die Lösung schwach alkalisch wird. Man hat dann nicht nötig, weiter zu erhitzen, um die Wasserzerlegung fortzusetzen; sie kann auch in der Kälte, selbst nach 24 Stunden, noch nachgewiesen werden. Eine größere Menge von $KMnO_4$ beeinträchtigt die Zersetzung. Schmilzt man $KClO_3$ oder $KClO_4$ in gut getrocknetem Zustande mit Aluminiumpulver und erhitzt das Gemisch, nach beendeter Oxydation des Metalls, mit W. zum Kochen, so findet eine ähnliche Wasserstoffentwicklung statt wie mit $KMnO_4$. M. C. SCHUYTEN (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 129).

4. *Durch Einwirkung von Wasserdämpfen auf stark glühendes Eisen.* — Zur Darstellung im großen ließ GILLARD Wasserdampf durch eine mit glühendem Eisendraht gefüllte Retorte streichen, und reduzierte wieder nach beendeter Zersetzung durch übergeleitetes CO. Wegen technischer Schwierigkeiten gab er jedoch dieses Verfahren gegen das unter 11, (S. 73) angeführte auf. — Siehe auch H. GIFFARD (*Monit. scient.* [3] **3**, (1873) 156; *J. B.* **1873**, 1008). — Vorschläge zur Verbesserung dieses Verfahrens macht V. B. LEWES (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **10**, (1891) 824; **12**, (1893) 437; *C.-Bl.* **1892**, I. 110; **1893**, II. 702; siehe dazu W. LETTERMANN (*Journ. f. Gasbel.* **39**, (1896) 187; *C.-Bl.* **1896**, I. 952). — Das Verfahren von J. BELOU (*D. R.-P.* 43989; *Ber.* **21** (1888) 764) besteht in der Zersetzung von Wasserdampf durch glühendes Fe mit darauffolgender Reduktion des gebildeten Fe_2O_3 durch Kohlenstaub. — C. JACOBY (*Patentbl.* **10**, (1889) 273; *C.-Bl.* **1889**, II. 64) erhitzt ein Gemenge von 1 Gewichtsteil möglichst fein zerteilten Fe oder Fe-pulvers und 2 Gewichtsteilen Calcium-, Baryum- oder Strontiumhydroxyds bis zum beginnenden Glühen. — Vorlesungsversuch zur Demonstration der Wasserzersetzung durch glühendes Fe: F. STOLBA (*J. B.* **1879**, 174). — Ueber das Gleichgewicht zwischen Fe, Fe_3O_4, H und H_2O s. G. PREUNER (*Z. f. physik. Chem.* **47**, (1904) 385; *C.-Bl.* **1904**, I. 1120).

5. *Man löst Zink oder Eisen in H_2SO_4, welche vorher mit der achtfachen, oder in HCl, die mit der doppelten Menge W. verdünnt wurde.* — Gegenwart von metallischem Platin oder Zusatz von sehr wenig H_2PtCl_6 beschleunigt die Gasentwicklung. Millon (*Compt. rend.* **21**, 37; *Pogg* **66**, 449). Barreswill (*Compt. rend.* **21**, 292). — Nach F. Selmi (*Ber.* **13**, (1880) 206) wird die Wasserstoffentwicklung aus Zn und H_2SO_4 beschleunigt, wenn man unter sonst gleichen Verhältnissen etwas von den Sulfaten von Mg, Mn oder Fe zufügt. Die Sulfate von K, Na oder Al bewirken dagegen eine weniger energische Gasentwicklung. Ueber Hemmung oder Verhinderung der Wasserstoffgasentwicklung durch starken Druck s. S. Quincke (*Ann. Phys.* (*Pogg.*) **160**, (1877) 118; *J. B.* **1877**, 63); Berthelot (*Compt. rend.* **84**, (1877) 477; *J. B.* **1877**, 64). — Ein Verfahren zur technischen Darstellung von H aus Fe und HCl unter gleichzeitiger Wiedergewinnung der angewendeten S. empfiehlt F. Konther (*D. R.-P.* 42456; *Ber.* **21**, (1888) Ref. 330). Man läßt HCl auf Eisendrehspäne einwirken und zersetzt das gebildete $FeCl_2$ durch plötzliche starke Erhitzung nach: $3FeCl_2 + 4H_2O = Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$, worauf die HCl in Mischung mit Wasser von neuem zur Einw. auf Fe gelangt.

5a. *Verunreinigungen des so bereiteten H und deren Beseitigung.* — Bei Anwendung von Zn kann dem H beigemengt sein: 1. SO_2, wenn dieses in der H_2SO_4 enthalten war, oder dieselbe zu konzentriert ist. — 2. N_2O und NO, wenn die H_2SO_4 NO, HNO_2 oder NO_3H enthält. — 3. CO_2, von Donovan erhalten, auch einmal von L. Gmelin mit einer Zinksorte, später nicht wieder. — 4. H_2S, wenn das Zink Sulfid oder die H_2SO_4 SO_2 enthält, oder wenn man zu der auf das Zink wirkenden und sich erhitzenden verd. H_2SO_4 noch konz. Säure hinzufügt, ohne sie mit der übrigen Flüssigkeit zu mischen. Fordos u. Gélis (*J. Pharm.* **27**, 730). Es bildet sich um so mehr H_2S, je heißer die Flüssigkeit ist. Kolbe (*Ann. Pharm.* **119**, 174; *J. B.* **1861**, 121). — 5. Phosphorwasserstoff, wenn das Zink P enthält. — 6. Arsenwasserstoff, wenn das Zink As oder die H_2SO_4 As_2O_3 enthält. —

Diese Beimischungen erteilen dem Wasserstoff einen unangenehmen Geruch. Um ihn geruchlos zu erhalten, wendet man H_2SO_4 an, welche keine Oxyde des Stickstoffs enthält, und leitet das entwickelte Gas durch Flüssigkeiten, welche die beigemengten Gase entziehen und zerstören. — Donovan (*Ann. Chim. Phys.* **21**, 375) entzieht CO_2 und H_2S (sowie SO_2) durch wäßriges NH_3 (oder KOH), zerstört Phosphor- und Arsenwasserstoff durch rauchende HNO_3 und entzieht das aus der HNO_3 stammende NO durch $FeSO_4$. — Berzelius (*Lehrb.* **1**, 185) leitet das Gas durch Röhren, deren erste mit einer Lsg. von $HgCl_2$ befeuchtete Leinwand enthält zur Absorption des Arsen- und Phosphorwasserstoffs, die zweite Stücke von KOH zur Aufnahme des H_2S, sowie der SO_2 und CO_2. Schon einfaches Durchleiten durch wäßriges KOH oder eine damit gefüllte Röhre macht das Wasserstoffgas nach Berzelius geruchlos, während das KOH einen widrigen scharfen Geruch annimmt. — Den zur Atomgewichtsbestimmung dienenden H leitete Dumas durch zwei, je 1 Meter lange, mit zerstoßenem Glas gefüllte U-Röhren. Das Glas der ersten Röhre war mit einer Lsg. von Bleinitrat befeuchtet, welche H_2S aufnimmt, das der zweiten mit einer solchen von Ag_2SO_4, wodurch Arsenwasserstoffgas beseitigt wird. Hierauf folgte eine dritte, mit Bimssteinstücken, die mit konz. KOH getränkt waren, gefüllte U-Röhre, zur Entwässerung folgte endlich noch eine Röhre mit Stücken von KOH und eine solche mit H_2SO_4 oder P_2O_5. — E. H. Keiser (*Am. Chem. J.* **10**. (1888) 249; siehe diesen Bd. S. 12) leitete das zur Synthese des W. dienende, aus arsenfreiem Zink und reiner verd. H_2SO_4 entwickelte Gas nacheinander durch ein Gemisch von $Pb(OH)_2$ und KOH, durch eine konzentrierte, mit H_2SO_4 angesäuerte Lsg, von $KMnO_4$, durch eine alkal. $KMnO_4$-Lösung, durch konz. H_2SO_4, dann über glühendes metallisches Cu und schließlich über P_2O_5, und absorbierte ihn dann noch durch Palladium. — Cooke und Richards (s. S. 12) befreiten den Wasserstoff von den letzten Spuren des SO_2, indem sie ihn über dunkel rotglühenden Platinschwamm und dann durch mit KOH gefüllte Röhren leiteten. — Bei Anwendung von HCl enthält H häufig fortgerissenes $ZnCl_2$, selbst wenn er durch ein Baumwolle enthaltendes Rohr geleitet war, und gibt daher bei der Marsh'schen Probe schwarze Flecken auf Porzellan. Durch H_2SO_4 entwickelter H verhält sich nicht so. Wackenroder. Brescius (*Dingl. pol. J.* **186**, 226; *J. B.* **1867**, 847). — A. R. Leeds (*Ber.* **9**, (1876) 1456) beobachtete dagegen, daß Wasserstoff, auch wenn er aus Zink und verdünnter H_2SO_4 dargestellt wird, Zn enthielt, nach seiner Annahme in Form von Zinkwasserstoff (vgl. unter Zinkwasserstoff). — Das aus Zn und H_2SO_4 dargestellte Gas enthält keine Kohlenwasserstoffe. Ch. Violette (*Compt. rend.* **77**, (1873) 940; *J. B.* **1873**, 182). — Recht zweckdienlich zur Vermeidung des Auftretens von freiem H_2S ist ein Zusatz einer Lsg. von $CuSO_4$ zur verd. H_2SO_4, wobei CuS im Entwicklungsapparate zurückgehalten wird. Da ein Teil des Cu durch das Zn als metallisches Cu niedergeschlagen wird, muß man durch zeitweisen Zusatz der Lsg. von $CuSO_4$ dafür sorgen, daß das Säuregemisch eine bläuliche Farbe behält. $CdSO_4$ wirkt wie $CuSO_4$. Beide Salze bewirken zugleich eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung. J. Löwe (*Dingl. pol. Journ.* **211**, (1874) 193; *J. B.* **1874**, 180). — Zur Zerstörung der Wasserstoffverbindungen des P, C, As und Sb leitet E. Schobig (*J. pr. Chem.* [2] **14**, (1876) 289; *J. B.* **1876**, 167) das entwickelte Gas durch eine gesättigte neutrale oder schwach saure Lsg. von $KMnO_4$. Zur Entfernung des H_2S muß das Gas noch

durch KOH oder NaOH gewaschen werden. Auch ganz reiner Wasserstoff wird durch $KMnO_4$-Lösung allmählich vollständig oxydiert, und zwar von neutraler Lösung rascher als von saurer oder alkalischer. — Nach E. VARENNE u. E. HEBRÉ (*Bull. Soc. Chim.* (Paris) [2] **28**, (1877) 523; *J. B.* **1877**, 206) wird der Wasserstoff durch eine Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in verd. H_2SO_4 (100 g $K_2Cr_2O_7$ und 50 g konz. H_2SO_7 auf 1 Liter W.) ebenso erfolgreich gereinigt wie durch $KMnO_4$. Auch hier muß das Gas außerdem durch eine Lsg. von Alkalihydrat von CO_2 befreit werden. — A. LIONET (*Compt. rend.* **89**, (1879) 440; *J. B.* **1879**, 186) empfiehlt zur Reinigung des Wasserstoffs gefälltes und bei 100° getrocknetes CuO. Es hält bei gewöhnlicher Temperatur die meisten Verunreinigungen, wie Arsen-, Schwefel-, Silicium-, Phosphor-, Antimon-, Selen- und Chlorwasserstoff vollständig zurück, nur Kohlenwasserstoffe nicht. — J. HABERMANN (*Chem.-Ztg.* **13** (1889) 314) leitet das Gas zur Befreiung von Arsenwasserstoff über festes Jod, mit dem es HJ und AsJ_3 bildet, und wäscht es dann mit destilliertem W. Sollen dem Wasserstoff auch die aus dem Eisen stammenden, unangenehm riechenden Kohlenwasserstoffe entzogen werden, so schaltet man hinter die Jodröhre noch ein Rohr, das mit Paraffinstücken gefüllt ist. — Auch das reinste käufliche Zn enthält Gase eingeschlossen (die aus CO_2, CO und N_2 bestehen; vgl. unter Zink), und den aus dem Zink entwickelten Wasserstoff verunreinigen. N kann spektroskopisch in Wasserstoff nur bis zu einem Gehalt von 0.011 % erkannt werden; läßt man aber einen Liter H im Vakuum von heißem CuO absorbieren, bis nur noch 10 ccm übrig bleiben, so ist es durch Analyse des Restes möglich, eine Verunreinigung von weniger als 0.001 % N zu entdecken. E. W. MORLEY (*Am. Chem. J.* **12** (1890) 460; *C.-Bl.* **1890**, II. 734); siehe auch *Amer. Journ. Sci.* [3] **41**, (1891) 220. — CH. RENARD (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1317; *C.-Bl.* **1903**, II. 158) empfiehlt das in großem Maßstabe (zur Ballonfüllung) dargestellte Gas durch Abkühlung mittels flüssiger Luft von Arsenwasserstoff zu befreien. Schon bei —110° ist die Reinigung eine nahezu vollständige, absolut sicher erreicht ist sie bei —130°.

Der durch Eisen erhaltene H kann dieselben Beimengungen enthalten und außerdem noch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, welche dem Gase einen eigentümlichen widrigen Geruch erteilen. BERZELIUS. — Der durch KOH und $CuCl_2$ nicht absorbierbare Teil des Gases enthält eine in A. lösliche, eine Lsg. von $HgCl_2$ weiß fällende Schwefelverbindung. HAHN (*Ann. Pharm.* **129**, 57; *J. B.* **1864**, 264). — Auch in dem aus nicht völlig reinen Zink entwickelten H findet sich ein durch die gewöhnlichen Absorptionsmittel nicht zu entfernender Schwefelgehalt, wahrscheinlich in Form eines schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffs. RUNDSPADEN. (Vgl. Schwefelbestimmung im Eisen.)

Sowohl dem aus Zink, als auch dem aus Eisen erhaltenen H entzieht feuchtes Kohlenpulver in 24 Stunden allen üblen Geruch. DÖBEREINER (*Schw.* **3**, 377). Es genügt dazu Ueberleiten über erbsengroße Holzkohlenstücke. STENHOUSE (*Ann. Pharm.* **106**, 125; *J. B.* **1858**, 70).

Ueber die Zersetzung der Halogenwasserstoffsäuren durch Metalle s. auch BERTHELOT (*Compt. rend.* **87**, (1878) 619); *J. B.* **1878**, 112).

Wie man aber auch das Wasserstoffgas dargestellt habe, so ist ihm, nach BISCHOF (*Kastn. Arch.* **1**, 179) etwas Luft beigemengt, besonders wohl, weil die angewandten wäßrigen Flüssigkeiten etwas Luft enthielten. S. auch DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* **69**, 1245). — Der Stickgasgehalt läßt sich nicht entfernen, wohl aber, nach DÖBEREINER (*Schw.* **42**, 62) der Sauerstoffgehalt, indem man Platinschwamm einige Zeit im Gase verweilen läßt, welcher Wasserbildung veranlaßt. SIEWERT (*Zeitschr. f. d. ges. Naturw.* **23**, 1; *J. B.* **1864**, 265) leitet das Gas über glühendes Kupfer und nach dem Trocknen über schmelzendes Natrium.

Der aus Zn und verd. H_2SO_4 oder HCl entwickelte H führt positive Elektrizität mit sich fort und läßt das Zn und die Säure in negativem Zustande zurück. W. HANKEL (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **22**, (1884) 387; *J. B.* **1884**, 235). — Die gleiche Erscheinung hatten schon LAVOISIER u. LAPLACE (*Mémoires de l'Académie des Sciences* 1782) bei der Einw. von H_2SO_4 auf Fe beobachtet. Siehe auch J. ENRIGHT (*Phil. Mag.* [5] **29**, (1890) 56) und J. S. TOWNSEND (*Phil. Mag.* [5] **45**, (1898) 125).

5b. *Apparate zur Darstellung von Wasserstoff aus Zink und verdünnter Schwefelsäure bzw. Salzsäure* — CH. CLOEZ (*Bull. Soc. Chim.* (Paris) [2] **43**, (1885) 102), G. TISSANDIER (*Bull. Soc. Chim.* (Paris) [2] **43**, (1885) 233), E. EGASSE (*Dingl. pol. Journ.* **244**, (1882) 54). Diese Apparate eignen sich auch zur Darstellung in größerem Maßstabe. Einen sehr einfachen Apparat zur Wasserstoffentwicklung für analytische Zwecke (Reduktionen) empfiehlt C. ASCHMANN (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 1049; *C.-Bl.* **1898**, I. 164 (mit Abbildung)). — S. ferner M. UEBEL (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 141); H. HAEFELIN (*Pharm. Zeitung* **50**, (1905) 351) und H. ARZBERGER (*C.-Bl.* **1904**, II. 1358). — Zur Vermeidung von Explosionen beim Gebrauche von Wasserstoffentwicklungsapparaten schaltet R. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 73; *J. B.* **1873**, 181) am Ausgangsende des Apparates, also hinter der Waschflasche, ein kleines Röhrchen ein, welches zwischen Baumwolle eingepreßte Scheibchen Drahtnetz enthält. — Ueber die Darstellung und Verwendung des Wasserstoffs im Laboratorium s. auch R. S. HUTTON u. J. E. PETAVEL (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, (1904) 87; *C.-Bl.* **1904**, I. 1128).

6. *Man löst Zink bei Gegenwart von Eisen in wässrigem Kaliumhydroxyd.* — So erhält man ein völlig geruchloses Gas. RUNGE (*Pogg.* **16**, 130).

7. *Durch Einwirkung von Zinkstaub auf Wasser oder die Hydroxyde der Erdalkalimetalle.* — WILLIAMS (*Chem. N.* **51**, (1882) 146; *Dingl. pol. J.* **266**, (1887) 373) hat die Beobachtung gemacht, daß sich aus Zinkstaub beim Erhitzen Wasserstoff entbinden läßt, und nachgewiesen (*Chem. N.* **52**, (1883) 205; *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 6), daß derselbe durch Zers. von W. entsteht. Sehr viel Wasserstoff wird entwickelt, wenn der Zinkstaub vor dem Erhitzen mit W. benetzt und bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet wird. 6.479 g Zinkstaub hatten 0.1924 g W. aufgenommen und beim Glühen 89.4 ccm H entwickelt. — H. SCHWARZ (*Ber.* **19**, (1886) 1140; *J. B.* **1886**, 324) empfahl zur bequemen Darstellung von H, Zinkstaub mit gesiebtem und bei 100° getrocknetem $Ca(OH)_2$ zu vermengen und in einer Verbrennungsröhre fortschreitend mäßig zu erhitzen. 20 g Zinkstaub mit 22.8 g $Ca(OH)_2$ ergeben 5200 ccm trockenen H (bei 0° und 760 mm). Das Gemisch von $Ca(OH)_2$ und Zinkstaub läßt sich aber nicht lange aufbewahren, da sich beide bei längerer Berührung schon bei gewöhnlicher Temperatur umsetzen. — W. MAJERT u. G. RICHTER (*D. R.-P.* Nr. 39898; *Dingl. pol. J.* **266**, (1887) 374) glauben diesen Uebelstand dadurch beseitigen zu können, daß sie das $Ca(OH)_2$ vor dem Mischen mit Zinkstaub durch Erhitzen auf etwa 300° von dem nicht chemisch gebundenen W. befreien. Mit so vorbehandeltem $Ca(OH)_2$ gemengt, soll der Zinkstaub selbst bei 100° nicht, sondern erst kurz vor Rotglut H entwickeln. Besser wie $Ca(OH)_2$ sollen sich noch $Mg(OH)_2$, zweifach gewässertes Calciumchlorid ($CaCl_2 + 2H_2O$?) oder die Doppelverbindung von Calciumchlorid mit Magnesiumchlorid, NaCl bzw. KCl im Gemisch mit Zinkstaub zur Wasserstoffentwicklung eignen. Siehe hierzu *D. R.-P.* 42488; *Ber.* **21**, (1888) 331.

8. *Durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Aluminiumblech.* — COOKE u. RICHARDS stellten in dieser Weise den zur Atomgewichtsbestimmung verwendeten Wasserstoff dar (s. diesen Bd. S. 12). Bei dieser Methode ist eine mit KOH gefüllte Waschflasche natürlich unnötig. Das Gas wurde nur nach dem Ueberleiten über Stücke von KOH über $CaCl_2$, konz. H_2SO_4 und P_2O_5 geführt. — Auch J. THOMSON (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 14; **12**, (1896) 1; siehe diesen Bd. S. 12 und 75) entwickelte den Wasserstoff für Atomgewichts- und Dichtebestimmungen aus Al und starker KOH (2 T. KOH und 3 T. H_2O). S. auch RAYLEIGH (*Chem. N.* **59**, (1889) 147). Siehe ferner H. MOEDEBECK (*Chem.-Ztg.* **29**, (1905) 54).

9. *Wässrige Ammoniumsalze und wahrscheinlich auch die Salze aller Aminbasen* entwickeln bei gewöhnlicher Temperatur, besser noch bei 40°, oder darüber, mit Zink, weniger leicht mit Eisen, Wasserstoff; mit Zink und Eisen zusammen, bei Gegenwart von freiem NH_3 fast so leicht wie verdünnte H_2SO_4. — Ammoniumnitrat ist nicht anwendbar, da es, wie wahrscheinlich auch die Nitrate der Aminbasen, bei 50° N_2O entwickelt. LORIN (*Compt. rend.* **60**, 745; *J. B.* **1865**, 124).

10. *Sonstige Bildungsweisen.* — $K_4Co(CN)_6$ zersetzt W. schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entw. von H, indem es in $K_3Co(CN)_6$ übergeht. A. DESCAMPS (*Compt. rend.* **67**, (1868) 330; *J. B.* **1868**, 307). — LOTHAR MEYER (*Ber.* **9**, (1876) 512; *J. B.* **1876**, 168) hat wie schon TH. LEYKAUF (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 124) bei der Einw. von Zn und W. auf Kristalle von $CuSO_4$ eine stürmische Wasserstoffentwicklung beobachtet, welche mit der Zeit sich abschwächt, aber auch nach Monaten noch nicht vollständig aufhört. Die dabei entstehende Lsg. enthält nur $ZnSO_4$; der entstehende, nach längerem Stehen schwärzlich graue, beim Umschütteln kupferrot erscheinende Nd. besteht aus metallischem Cu und basischem Zinksulfat. Siehe hierzu J. H. GLADSTONE (*Chem. N.* **34**, (1876) 43; *J. B.* **1876**, 168) und unter Kupfer. — Nach J. COQUILLION (*Compt. rend.* 88, (1879) 1204; *J. B.* **1879**, 230) zersetzen sich Wasserdampf und CO bei Ggw. von glühendem Platindraht teilweise unter B. von H und CO_2. — Nach L. MAQUENNE (*Bull. Soc. Chim.* (Paris) [2] **39**, (1883) 308; *J. B.* **1883**, 332) wird ein Gemenge von CO und Wasserdampf bei Gegenwart von Platinschwamm nach 25 bis 30 Stunden vollständig in CO_2 und H übergeführt. — Saure Chromosalzlösungen (z. B. durch Reduktion von Chromalaun mit Zn und HCl, oder durch Lösen von Chromoacetat in HCl er-

halten), zersetzen sich unter B. von freiem Wasserstoff. Berthelot (*Compt. rend.* **127**, (1898) 24; *C.-Bl.* **1898**, II. 409). — Beim Einbringen einer mit Platinschwarz überzogenen Platinplatte in eine saure Lsg. eines Chromosalzes entwickeln sich ganz bedeutende Mengen von Wasserstoff. R. Peters (*Pharm. C.-H.* **39**, (1898) 695; *C.-Bl.* **1898**, II. 854; s. auch *Z. f. physik. Chem.* **26**, (1898) 193). — Wasserstoff entsteht, gemengt mit anderen Gasen (CO, CO_2, Kohlenwasserstoffen) bei der Einw. des Lichtbogens auf H_2O, Methylalkohol, Benzol, Naphthalin. W. Loeb (*Ber.* **34**, (1901) I. 917). — Bei der Einw. von Natriumamid auf W. bildet sich H, wahrscheinlich infolge der Ggw. von unverändertem Na. W. P. Winter (*Journ. Americ. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1484; *C.-Bl.* **1905**, I. 139). — Metallisches Na und Hg reagieren aufeinander (vermutlich wegen eines Gehaltes des ersteren an Natriumhydrid) unter Licht- und Feuererscheinung und gleichzeitiger Entw. von H. 1 g Na entwickelt im Durchschnitt 3.24 ccm Gas, das aus reinem Wasserstoff besteht. L. Kahlenberg u. H. Schlundt (*The Journ. of Physical Chem.* **9**, (1905) 257; *C.-Bl.* **1905**, I. 1365). — Schimmel- und Pilzvegetationen entwickeln freien H, durch den As, Sb, S, Sb_2S_3 in ihre Wasserstoffverbindungen übergeführt werden. F. Selmi (*Ber.* **7**, (1874) 1641; *J. B.* **1874**, 1021). — Freier H bildet sich bei der Cellulosegährung. H. Tappeiner (*Ber.* **15**, (1882) 1001 u. **16**, (1883) 1738; *J. B.* **1883**, 1503), auch bei der Gährung des Traubenzuckers durch den Bacillus subtilis. G. Vandevelde (*Z. physiol. Chem.* 8, (1883—1884) 389; *J. B.* **1884**, 1533).

11. *Darstellung des Wasserstoffs zu technischen Zwecken.* — Für Beleuchtung und Heizung, wird Wasserstoff (gemengt und mit anderen Gasen) durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen dargestellt. Die B. von CO läßt sich durch großen Ueberschuß von Wasserdampf sehr beschränken, welcher es in CO_2 verwandelt, das man durch Kalk absorbieren kann. Gillard (*J. Pharm.* [3] **17**, 105; *J. B.* **1850**, 686). — Durch Verkürzung der Kohlenschicht wird der Kohlenoxydgehalt nicht geringer. Langlois (*Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, 322; *J. B.* **1857**, 82). — Verver (*l'éclairage au gaz à l'eau*, Leyden **1858**; *J. B.* **1858**, 63) bestätigt, daß das sogenannte Wassergas bei geeignetem Verhältnis von Wasserdampf fast frei von CO erhalten werden kann, da dieses bei Rotglut von Wasserdampf zu CO_2 oxydiert wird. — S. auch Jacquelain (*Bull. Soc. d'Encouragem.* **1852**, 474; *J. B.* **1853**, 765. — *Dingl. pol. J.* **140**, 129; *J. B.* **1856**, 817). Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 135; *J. B.* **1861**, 893). — J. H. Long (*Ann. Chem.* **192**, (1878) 288; *J. B.* **1878**, 226 u. 1167). Nach Long (*Ber.* **11**, (1878) 1464) wird Wasserdampf bei seiner Einw. auf glühende Holzkohlen unter B. von H und CO_2 zersetzt. Das letztere wird durch die glühenden Kohlen zu CO reduziert. — N. A. Hélouis (*Ber.* **15**, (1882) 1221; *J. B.* **1882**, 1390) leitet zur Entfernung des CO das durch Einw. von Wasserdampf auf Holzkohle erzeugte Gasgemisch über dunkelrotglühenden Gips. Das CO reduziert das Calciumsulfat zu Sulfid; das nun vorhandene Gemisch von H und CO_2 wird durch eine Lsg. von Na_2CO_3 geleitet, wobei sich $NaHCO_3$ bildet, während reiner Wasserstoff entweicht. — F. Hembert u. L. Henry (*Compt. rend.* **101**, (1885) 797; *J. B.* **1885**, 2050) leiten überhitzten Wasserdampf über glühende Kohle und das resultierende Gemenge von CO und H in eine zweite rotglühende, mit feuerfestem Material gefüllte Retorte, in der es mit Wasserdampf in Berührung gebracht wird, der bis auf die Dissoziationstemperatur erhitzt ist. Dabei oxydiert sich das CO zu CO_2 und es wird abermals H gebildet.

A. Naumann u. C. Pistor (*Ber.* **18**, (1885) 1647, 2724 u. 2894; *J. B.* **1885**, 454) haben die bei der Darst. des Wassergases stattfindenden Reaktionen, insbesondere das Verhalten von CO_2 zu H und von CO zu Wasserdampf bei hohen Temperaturen untersucht. Sie fanden, daß Temperaturen bis zu 900° nicht ausreichen, um irgend welche Reduktion des CO_2 durch H zu bewerkstelligen. Eine Wechselwirkung zwischen CO und Wasserdampf ist bis zu ungefähr 560° nicht nachweisbar; bei ungefähr 600° waren 2 %, bei ungefähr 900° 8 % und bei ungefähr 954° 10.5 % des CO in CO_2 verwandelt. Alle Bedingungen, welche der Umsetzung zwischen H und CO_2 entgegenwirken (vor allem thermochemische Verhältnisse) begünstigen die Umsetzung zwischen H_2O und CO. S. hierzu auch unter „Sonstige Bildungsweisen" S. 72 und M. Traube (*Ber.* **18**, (1885) 1890; *J. B.* **1885**, 367) und H. Dixon (*J. Chem. Soc.* (London) **49**, (1886) 94; *J. B.* **1886**, 381). — Ueber das Gleichgewicht $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ siehe auch C. Hoitsema (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898)

686; *C.-Bl.* **1898**, I. 1158); H. Luggin (*Journ. f. Gasbel.* **41**, (1898) 712; *C.-Bl.* **1898**, II. 1295) und O. Hahn (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 513; *C.-Bl.* **1903**, II. 540).

M. Bauer (*Ber.* **20**, (1887) *Ref.* 353; *J. B.* **1887**, 2669) mischt der Kohle Ferrioxyd (oder metallisches Eisen) bei, um den Gehalt des Wassergases an CO möglichst zu vermindern. Das CO soll auf das Fe_2O_3 unter B. von CO_2 einwirken, das dabei gebildete Fe wird durch den Wasserdampf sofort wieder zu Fe_2O_3 oxydiert. — Die Einw. von Wasserdampf auf Gaskohle beginnt schon unterhalb 600° nach: $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$; bei höheren Temperaturen entsteht dann auch durch Reduktion des CO_2 durch Kohle CO. Bei normalen Verhältnissen der Wassergasbildung kann man annehmen, daß der durch obige Gleichung ausgedrückte Vorgang gegenüber der B. des CO in den Hintergrund tritt. Hinreichende Mengen von porösen, dem Wasserdampf eine große Oberfläche bietenden Kohlen bringen den Gehalt des Wassergases an CO_2 auf ein Minimum. Die Zersetzung des W. durch Kohle ist selbst bei 1000° eine unvollständige. J. Lang (*Z. f. physik. Chem.* 2, (1888) 161; *J. B.* **1888**, 2833). — Zur Darst. von reinem H aus Wassergas empfehlen B. C. Sykes und S. Blamires (*Engl. Pat.* 3332; *J. Soc. Chem. Ind.* **10**, (1891) 353; *C.-Bl.* **1891**, II. 94) das Gas unter gewissem Druck durch poröse Röhren zu pressen, die in weiteren, dicht schließenden liegen; es diffundieren H und CH_4 zuerst in die äußeren Röhren, werden abgesaugt und können durch Wiederholung des Prozesses weiter, insbesondere von CO und N, gereinigt werden. S. auch A. Longsdon (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, (1892) 671; *C.-Bl.* **1892**, II. 1013).

Siehe ferner über die technische Darstellung von Wassergas: J. Quaglio (*Chem. Ind.* **1880**, 290; *J. B.* **1880**, 1360); P. Aube (*Chem. Ind.* **1880**, 334; *J. B.* **1880**, 1360); A. Naumann (*J. B.* **1881**, 1312); J. v. Ehrenwerth (*C.-Bl.* **1884**, 767), ferner *C.-Bl.* **1885**, 845; Ch. J. Baker (*Journ. Chem. Soc.* (London) **51**, (1887) 249; *J. B.* **1887**, 99); G. Lunge (*Dingl. pol. J.* **265**, (1887) 514; *J. B.* **1887**, 2669); v. Langer (*C.-Bl.* **1887**, 556); G. Rose, A. Baird u. M. B. Baird (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 486; *C.-Bl.* **1890**, II. 501). G. W. Hart *Journ. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 486; *C.-Bl* **1890**, II. 501). Ueber die Wassergasfabrikation in New York, G. Lunge (*Z. f. angew. Chem.* **1894**, 137 u. 321; *C.-Bl.* **1894**, I. 663; **1894**, II. 135); F. Bredel (*Z. angew. Chem.* **1894**, 392; *C.-Bl.* **1894**, II. 260). Ueber das Dellwik'sche Wassergasverfahren, G. Lunge (*Journ. f. Gasbel.* **42**, (1899) 593; *C.-Bl.* **1899**, II. 636). — W. Wielandt (*Journ. f. Gasbel.* **46**, (1903) 201; *C.-Bl.* **1903**, I. 1054); H. Strache u. R. Jahoda (*J. f. Gasbel.* **46**, (1903) 764; *C.-Bl.* **1903**, II. 1482); A. Steger (*C.-Bl.* **1903**, II. 1482). Eine erschöpfende Zusammenstellung und kritische Besprechung der verschiedenen Methoden zur Herstellung von Wassergas und eine eingehende Darstellung der Verwendung desselben in der Technik liefert M. Geitel, Das Wassergas und seine Verwendung in der Technik, Berlin (Georg Siemens 1900).

Wassergas findet wegen seiner hohen Verbrennungstemperatur (2700—2800°: J. Körting (*Journ. f. Gasbel.* **44**, (1901) 353 u. 374) als solches oder mit Generatorgas gemengt mannigfache Verwendung (Stahlerzeugung in Herdschmelzöfen, Tiegelstahlerzeugung, Schweißen, Schmelzen von Edelmetallen, Betrieb von Gasmotoren usw. Vereinzelt zur Beleuchtung. Saillard (*Stahl und Eisen* **9**, (1889) 993; *C.-Bl.* **1890**, I. 501) Geitel. — Bei Verw. zur Beleuchtung in Schnittbrennern u. dgl. muß das Wassergas durch Beimengung leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe *karburiert* werden. S. z. B. Loomis *Patentbl.* **11**, (1890) 712; *C.-Bl.* **1891**, I. 343); V. B. Lewes (*J. f. Gasbel.* **54**, (1891) 666; *C.-Bl.* **1892**, I. 463; *J. Soc. Chem. Ind.* **12**, (1893) 437; *C.-Bl.* **1893**, II. 702); A. S. Glasgow (*Dingl. pol. J.* **287**, (1893) 214; *C.-Bl.* **1893**, I. 680); H. Dicke (*J. f. Gasbel.* **46**, (1903) 411; *C.-Bl.* **1903**, II. 166). Geitel.

Die Verwendung des Wassergases ist wegen seines hohen Gehaltes an CO und seiner Geruchlosigkeit gefährlich. J. Lewkowitsch (*Chem. N.* **61**, (1890) 219; *C.-Bl.* **1890**, I. 1034) empfiehlt zum *Odorisieren* von Wassergas Thioaceton, dessen Geruch ein furchtbar intensiver und dessen Herstellung, da Reinheit nicht erforderlich ist, sehr bequem ist. Siehe hierzu F. Scudder u. H. G. Colmann (*J. Soc. Chem. Ind.* **10**, (1891) 244; *C.-Bl.* **1891**, I, 1048). — Auch Mercaptan wird zu gleichem Zwecke verwendet. Saillard (*Stahl und Eisen* **9**, (1889) 993; *C.-Bl.* **1890**, I. 501). — Ueber die Giftigkeit des Wassergases s. J. R. Wilson (*Chem. N.* **69**, (1894) 159; *C.-Bl.* **1894**, I. 912; ferner *Apotheker-Ztg.* 5. (1894) 88).

Ueber die Nachteile und Vorzüge des Wassergases siehe Lowthian Bell (*Stahl und Eisen* **9**, (1889) 925; *C.-Bl.* **1889**, II. 1006). Ueber seine vielfache Verwendung und die hygienischen Bedenken gegen dieselbe: G. Lunge (*Z. angew. Chem.* **1888**, 462, 664 und *C.-Bl.* **1889**, II. 882) ferner: G. C. Trewby (*J. f. Gasbel.* **33**, (1890) 24; *C.-Bl.* **1890**, I. 554); H. Dicke (*J. f. Gasbel.* **36**, (1893) 545; *C.-Bl.* **1893**, II. 1037); H. Strache (*J. f. Gasbel.* **37**, (1894) 26; **44**, (1901) 377; *C.-Bl.* **1894**, I. 796; **1901**, II. 150); J. Körting (*J. f. Gasbel.* **44**, (1901) 353 u. 374; *C.-Bl.* **1901**, II. 149). — Ueber die Verwendung des Wassergases im Laboratorium: Masume Chikashige u. Hitoshi Matsumoto (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, (1904) 50; *C.-Bl.* **1904**, I. 844).

Ueber die Geschichte des Wassergases, das zum erstenmal von Fontana um 1780,

dann auch von Lavoisier u. Meusnier dargestellt wurde, nebst zahlreichen Abbildungen der bis ca. 1885 konstruierten Apparate zu seiner Darstellung siehe F. H. Shelton (*J. f. Gasbel.* **33**, (1890) 435 u. 456; *C.-Bl.* **1890**, II. 640).

Apparate, mit denen sich die Darstellung des Wassergases als Vorlesungsversuch zeigen läßt, geben R. Lüpke (*Ztschr. f. d. physik. u. chem. Unterr.* **5** 118; *C.-Bl.* **1892**, I. 584) und C. E. Waters (*Am. Chem. J.* **27**, (1902) 139; *C.-Bl.* **1902**, I. 797) an.

II. *Physikalische Eigenschaften des gasförmigen Wasserstoffs.* — Farbloses Gas; sehr brennbar, mit blauer, wenig leuchtender Flamme, unterhält nicht das Verbrennen anderer Körper. — In reinem Zustande geruchlos.

1. *Litergewicht und Dichte.* — 1 l Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck

nach:		
Regnault (*Compt. rend.* **20**, 975; *J. pr. Chem.* **35**, 203)	0.0896 g	in Paris.
— Korrigiert von Crafts (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1662)	0.08988	Paris.
	0.089864 [1])	45° Breite und Meeresniveau.
J. P. Cooke (*Am. Chem. J.* **11**, (1889 bis 1890) 509)	0.089953 [1])	45° Breite und Meeresniveau.
Leduc (*Compt. rend.* **113**, (1891) 186)	0.08984	„normal“.
Rayleigh (*Proc. R. S.* London **53**, (1893) 134; *Chem. N.* **67** (1893) 183, 198 u. 211)	0.090009	Paris.
	0.089979 [1])	45° Breite und Meeresniveau.
E. W. Morley (*Z. physik. Chem.* **20**, (1896) 242)	0.089873	45° Breite.
J. Thomsen (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 6)	0.090032	Kopenhagen.
	0.089977	Paris.
	0.089947	45° Breite und Meeresniveau.

[1]) Umgerechnet von J. Thomsen (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 6).

Auf Luft = 1 bezogen beträgt die Dichte des Wasserstoffs:

nach Regnault (l. c.)	0.06927	
— korr. von Crafts	0.06949	
Cooke	0.06958	
Leduc (l. c.)	0.06947	s. auch *Compt. rend.* **116**, (1893) 1248.
Rayleigh (l. c.)	0.06960	s. auch Rayleigh (*Chem. N.* **81**, (1900) 193; *C.-Bl.* **1900**, I. 1198).

Wasserstoff ist demnach etwa 14.37 mal leichter als Luft und entweicht schnell aus Gefäßen mit nach oben gerichteter Oeffnung, langsam aus Gefäßen, deren Oeffnung nach unten gerichtet ist. — D. des Wasserstoffs bei seinem Siedepunkte (—252.5°): 0.55, bezogen auf Luft = 1. J. Dewar (*Proc. Chem. Soc.* **1897/98**, Nr. 196, 146; *C.-Bl.* **1898**, II. 259). — Ueber das Verhältnis der Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff s. die auf S. 8, 12 u. 13 zitierten Abhandlungen.

Reibung des Wasserstoffs. — O. E. Meyer (*Pogg.* **143**, (1871) 14; *J. B* **1871**, 45); O. E. Meyer u. F. Springmühl (*Pogg.* **148**, (1873) 526; *J. B.* **1873**, 17); J. Puluj (*Sitz.-Ber. Wien. Akad. math.-natw. Cl.* **78**, (1879) II. 279; **79**, (1879) II. 97 u. 745; *J. B.* **1879**, 74; **1880**, 64); W. Crookes (*Proc. R. S.* (London) **31**, (1881) 446; *J. B.* **1881**, 65); C. Barus (*Sill. Am. J.* [3] **35**, (1888) 407; *J. B.* **1888**, 168); Rayleigh (*Proc. R. S.* (London) **62**, (1897) 112; *C.-Bl.* **1897**, II. 1096); H. Markowski (*Ann. Phys.* [4] **14**, (1904) 742; *C.-Bl.* **1904**, II. 756); A. Bestelmeyer (*Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 423; *C.-Bl.* **1904**, II. 1530); F. Kleint (*Verh. der Dtsch. phys. Ges.* **3**, (1905) 146; *C.-Bl.* **1905**, I. 1489).

2. *Thermisches Verhalten.* — Der Ausdehnungskoeffizient des Wasserstoffs ist $\alpha = 0.00365620 \pm 0.0000010001$. Ph. Jolly (*Pogg. Ann.* **1874**, *Jubelbd.* **82**; *J. B.* **1874**, 29). — Travers u. Jaquerod (*Z. physik. Chem.* **45**, (1903) 385; *C.-Bl.* **1902**, II, 677) bestimmten für Wasserstoff (und Helium) den mittleren Druckkoeffizienten für 1° zu $0.00366255 = \frac{1}{273.03}$. —

Der Wasserstoff leitet die Wärme siebenmal besser als Luft, genau wie MAXWELL dies vorausgesagt hatte. J. STEFAN (*Sitz.-Ber. Wien. Akad. math.-natw. Cl.* **65**, (1872) II. 45; *J. B.* **1872**, 44). Siehe hierzu JAMIN u. RICHARD (*Compt. rend.* **75**, (1872) 105, 453; *J. B.* **1872**, 45); A. WINKELMANN (*Pogg.* **157**, (1876) 497; **159** (1876) 177; *J. B.* **1876**, 78; *Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **1**, (1877) 63; *J. B.* **1877**, 98); H. BUFF (*Pogg.* **158**, (1876) 177; *J. B.* **1876**, 79). — J. JANSSEN (*Ann. Phys. Beibl.* **1879**, 701; *J. B.* **1879**, 102) fand das Verhältnis der Abkühlungsgeschwindigkeit von Wasserstoff zu derjenigen von Luft gleich 1.000 : 7.093 und 1.000 : 7.826; die Theorie verlangt die Zahl 7.1. Siehe hierzu L. GRAETZ (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **14**, (1881) 232; *J. B.* **1881**, 1099).

Die Wärmekapazität des Wasserstoffs in seiner Legierung mit Palladium (s. S. 81 u. ff.) fand N. BEKETOFF (*Ber.* **12**, (1879) 686; *J. B.* **1879**, 91) zu 5.88. Diese Zahl drückt zugleich die *Atomwärme* aus. — Mittlere *Molekularwärme* des Wasserstoffs bei hohen Temperaturen und bei konstantem Volum bei 3100° 6.30; bei 3600° 7.30; bei 4400° 8.10; für gewöhnliche Temperatur der Wert 4.8. VIEILLE (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1218 u. 1358; *J. B.* **1883**, 139). Siehe auch BERTHELOT u. VIEILLE (*Compt. rend.* **98**, (1884) 770 u. 852; *J. B.* **1884**, 183) und MALLARD u. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **93**, (1881) 1014; *J. B.* **1881**, 1089).

Ueber die Absorption von Wärme durch Wasserstoff s. W. C. RÖNTGEN (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **23**, (1884) 1 u. 259; *J. B.* **1884**, 167).

JAMIN u. RICHARD (*Compt. rend.* **71**, (1870) 336; *J. B.* **1870**, 87) haben nach dem Verfahren von JAMIN das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen für Wasserstoff zu 1.41 (im Mittel aus 3 Versuchen) bestimmt; W. C. RÖNTGEN (*Pogg.* **148**, (1873) 580; *J. B.* **1873**, 56) fand für Wasserstoff k = 1.3852 (im Mittel aus 8 Bestimmungen). —

3. *Elektrochemisches.* — Wasserstoff setzt dem Durchgang des elektrischen Funkens einen geringeren Widerstand entgegen als N, Luft, O und CO_2. E. VILLARI (*N. Arch. sc. phys. nat.* [2] **44**, (1872) 85; *J. B.* **1872**, 106).

Die Dielektrizitätskonstante wurde von L. BOLTZMANN (*Sitz.-Ber. Wien. Akad. math.-natw. Cl.* **69**, (1874) II. 795) zu 1.000132² bestimmt; s. dazu J. KLEMENČIČ (*Sitz.-Ber. Wien. Akad. mathem.-natw. Cl.* **91**, (1885) II. 712; *J. B.* **1885**, 226).

Ueber die *Jonisation* des gasförmigen Wasserstoffs durch Röntgenstrahlen siehe R. K. MC CLUNG (*Proc. Cambr. Phil. Soc.* **12**, V. 375; *Philos. Mag.* [6] 8, (1904) 357; *C.-Bl.* **1904**, I. 1511; **1904**, II. 932), durch Röntgen- und Radiumstrahlen, A. S. EVE (*Philos. Mag.* [6] 8, (1904) 610; *C.-Bl.* **1904**, II. 1586).

Ueber die äquivalente *Leitfähigkeit* des Wasserstoffions s. A. A. NOYES u. G. V. SAMMET (*J. Americ. Chem. Soc.* **24**, (1902) 944; **25**, (1903) 165; *C.-Bl.* **1902**, II. 1400; **1903**, I. 809 u. 912), über seine *Ueberführungszahl* D. MAC JNTOSH (*The Journ. of Physical Chem.* **2**, 273; *C.-Bl.* **1898**, II. 251) und W. D. BANCROFT (*The Journ. of Physical Chem.* **2**, 496; *C.-Bl.* **1899**, I. 401).

4. *Verhalten gegen Druck etc.* — Der Wasserstoff folgt bei höheren Drucken nicht dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz; zwischen 60 und 505 Atm. und bei 15° nimmt seine Zusammendrückbarkeit regelmäßig ab. L. CAILLETET (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1131; *J. B.* **1870**, 53). — Bei hohen Temperaturen (250°) entspricht seine Zusammendrückbarkeit sehr nahe dem MARIOTTE'schen Gesetz. AMAGAT (*Compt.* **75**, (1872) 479; **90**, (1880) 995; *J. B.* **1872**, 40; **1880**, 63). — Bei Drucken unter einer Atmosphäre ist die Elastizität des Wasserstoffs stets höher, als sie nach dem MARIOTTE'schen Gesetz sein müßte. J. A. SILJESTRÖM (*Pogg.* **151**, (1874) 451, 573; *J. B.* **1874**, 29. — Der Wasserstoff folgt auch bei einem Drucke von 3 bis 6 mm noch dem MARIOTTE'schen Gesetz. AMAGAT (*Compt. rend.* **95**, (1882) 281; *Ann. Chim. Phys.* [5] **28**, (1883) 456, 464, 480; *J. B.* **1882**, 55; **1883**, 73). — Die

Abweichungen des Wasserstoffs vom BOYLE'schen Gesetz sind für niedrige Drucke so gering, daß dieses Gas hiernach als ein ideales angesehen werden muß. F. FUCHS (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **35**; (1888) 430; *J. B.* **1888**, 167). — Siehe ferner E. BUDDE (*J. prakt. Chem.* [2] 9, (1874) 30; *J. B.* **1874**, 20) und C. PUSCHL (*Monatsh. Chem.* 8, (1887) 374; 9, (1888) 39). — Lord RAYLEIGH's Versuche (*Proc. R. S.* (London) **196**, (1901) 205; *C.-Bl.* **1901**, II. 450) ergaben, daß das BOYLE'sche Gesetz für Wasserstoff bei den kleinsten Drucken (unter 1 mm Quecksilber) innerhalb der sehr kleinen Fehlergrenzen genau gilt, höchstens besteht eine kleine, kaum sicher feststellbare Abweichung. Zwischen 75 und 100 mm Quecksilber ist die Kompressibilität um 0.003% kleiner als dem BOYLE'schen Gesetz entspricht (*Z. physik. Chem.* **41**, (1902) 71; *C.-Bl.* **1902**, II. 240); zwischen einer halben und einer Atmosphäre Druck ist das Verhältnis pv bei ½ Atm. zu pv bei 1 Atm. = 0.99976 anstatt = 1 nach dem BOYLE'schen Gesetz (*Proc. R. S.* (London) **73**, (1904) 153; **74**, (1905) 446; *C.-Bl.* **1904**, I. 982; **1905**, I. 914).

Setzt man das Volumen, welches eine Wasserstoffmenge bei 760 mm Druck und 15° einnimmt, = 1, so zeigt sie

bei	1000	1500	2000	2500	3000 Atm.
das Volumen	0.001688	0.001344	0.001161	0.001047	0.000964

Danach berechnet sich der Kompressibilitätskoeffizient des Wasserstoffs

zwischen	1000	und	1500	Atm.	zu	0.000408
„	1500	„	2000	„	„	0.000272
„	2000	„	2500	„	„	0.000197
„	2500	„	3000	„	„	0.000158

Der Kompressibilitätskoeffizient des Wasserstoffs entspricht also bei einem Druck von 3000 Atm. dem für Aethyläther bei 1 Atmosphäre. E. H. AMAGAT (*Compt. rend.* **107**, (1888) 522; *J. B.* **1888**, 161). — Versuche über die Komprimierung des H bei Temperaturen zwischen +100° und —183° siehe bei S. v. WROBLEWSKY (*Monatsh. Chem.* **9**, (1888) 1067; *J. B.* **1888**, 152).

5. *Optische Eigenschaften*; *Spektrum.* — Nach M. CROULLEBOIS (*Ann. Chim. Phys.* [4] **20**, (1870) 136; *J. B.* **1870**, 170) beträgt für Wasserstoff der mittlere Brechungsindex für weißes Licht 1.000137, das Dispersionsvermögen 0.1714; s. ferner MASCART (*Compt. rend.* 78, (1874) 617 und 679; *J. B.* **1874**, 148 u. 149). — W. RAMSAY u. M. W. TRAVERS (*Proc. R. S. London* **62**, (1897) 225; *C.-Bl.* **1898**, I. 429) fanden nach der Methode von RAYLEIGH (*Chem. N.* **73**, (1896) 75; *C.-Bl.* **1896**, I. 736) das auf Luft = 1 bezogene Brechungsvermögen = 0.4733. — Das Refraktionsäquivalent bzw. die Atomrefraktion $r_\alpha = \frac{n_\alpha - 1}{d}$ ist nach J. W. BRÜHL (*Ber.* **13**, (1880) 119; *J. B.* **1880**, 182) in Uebereinstimmung mit LANDOLT (*Pogg.* **122**, (1864) 545; **123**, (1864) 595; *J. B.* **1864**, 101) $r_\alpha H = 1.3$ und $r_A H = 1.29$. Vgl. J. H. GLADSTONE (*Proc. R. S. London* **31**, (1881) 327; *J. B.* (**1881**, 112). Für den Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ ist $r^\alpha H = 1.04$, $r_A H = 1.02$. H. LANDOLT (*Ber.* **15**, (1882) 1031; *J. B.* **1882**, 170). Siehe ferner J. W. BRÜHL (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 307; *J. B.* **1887**, 11) und J. TRAUBE (*Ber.* **30**, (1897) 39; *C.-Bl.* **1897**, I. 403).

Das Spektrum, welches reiner Wasserstoff in GEISSLER'schen Röhren unter dem Einfluß des Induktionsfunkens zeigt, besteht aus 4 hellen Linien: H_α im Rot ($\lambda = 6562$), H_β im Grünblau ($\lambda = 4861$), H_γ ($\lambda = 4340$) und H_δ ($\lambda = 4101$) im Violett; diese Linien entsprechen den dunklen FRAUNHOFER'schen Linien C, F, G und h. — H. W. VOGEL (*Berl. Akad. Ber.* **1879**, 586;

J. B. **1879**, 159) hat im Wasserstoffspektrum außer diesen 4 bekannten noch eine große Anzahl neuer, besonders im Violett und Ultraviolett liegender Linien beobachtet. Gemeinschaftlich mit Paalzow (*Berl. Akad. Ber.* **1880**, 192; *J. B.* **1880**, 228) photographierte er das Spektrum von reinem elektrolytisch entwickelten Wasserstoff und fand dieselben Linien wieder. Von diesen Linien fällt eine, besonders durch ihre Helligkeit ausgezeichnete, mit der Linie H' (Fraunhofer) zusammen, die gewöhnlich nebst der Linie H'' dem Calcium zugeschrieben wurde. Vogel bezeichnet sie als fünfte Hauptwasserstofflinie und erklärt zugleich die von Lockyer beobachtete Tatsache, daß die Spektra des Sirius und der Wega, in denen gerade die Wasserstofflinien ausgezeichnet entwickelt sind, von den beiden H-Linien (Fraunhofer's) des Sonnenspektrums nur die eine zeigen. Ferner stimmt ein großer Teil der von Huggins im Violett und Ultraviolett photographierten Linien dieser Sterne bezüglich ihrer Wellenlänge mit Vogel's neuen Wasserstofflinien vollkommen überein. — P. Smyth (*Ann. Phys. Beibl.* **7**, (1883) 286; *J. B.* **1883**, 249) beobachtete in dem Wasserstoffspektrum der Vakuumröhre bei niederen Temperaturen 300 bis 400 Linien, von denen er die stärkeren nebst den bekannten Linien des Wasserstoffs in einer Tabelle zusammenstellt. — Ueber das ultraviolette Spektrum des Wasserstoffs und der weißen Sterne siehe A. Cornu (*Ann. Phys. Beibl.* **11**, (1887) 582; *J. B.* **1887**, 347).

A. Wüllner (*Pogg.* **135**, (1868) 497; *J. B.* **1868**, 125) hatte außer dem oben beschriebenen aus einzelnen hellen Linien bestehenden Spektrum des Wasserstoffs von Plücker (*Pogg.* **107**, (1859) 506 bis 518) und dem, einer niederen Temperatur angehörenden, kontinuierlichen Spektrum von Plücker u. Hittorf (*Proc. R. S. London* **13**, 153; *J. B.* **1864**, 111) noch ein drittes von großer Reichhaltigkeit und Schönheit der Schattierung beobachtet. Nach A. Schuster (*N. Arch. sci. phys. nat.* **45**, (1872) 414; *J. B.* **1872**, 143) und Ångström (*Pogg.* **144**, (1871) 300; *J. B.* **1871**, 160) sind dagegen die Wasserstoffspektren zweiter und dritter Ordnung von Plücker bzw. Wüllner dem Vorhandensein von Acetylen bzw. Schwefel zuzuschreiben, was später auch von B. Hasselberg (*N. Petersb. Acad. Bull.* **27**, 97; *J. B.* **1881**, 120) und von Wüllner selbst (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **14**, (1881) 355; *J. B.* **1881**, 125) bestätigt wurde. Auch Salet (*Ann. Chim. Phys.* [4] **28**, (1873) 5; *J. B.* **1873**, 149) hatte an reinem Wasserstoff nur die bekannten 4 Linien beobachten können; durch Temperaturerhöhung oder äquivalente Einflüsse zeigten sich höchstens die Linien β und γ verbreitert. Die Spektra zweiter und dritter Ordnung verschwanden, wenn das betr. Glasrohr vor der Füllung zum Rotglühen erhitzt und von reinem Sauerstoff durchströmt worden war. — Siehe dagegen Hasselberg (*Ann. Phys. Beibl.* **7**, (1883) 691; *Phil. Mag.* [5] **17**, (1884) 329; *N. Petersb. Acad. Bull.* **30**, (1885) 14; *J. B.* **1883**, 248; **1884**, 293; **1885**, 320); A. Grünwald (*Monatsh. Chem.* **13**, (1892) 111; *C.-Bl.* **1892**, I. 946) und R. S. Hutton (*Phil. Mag.* [5] **46**, (1898) 338; *C.-Bl.* **1899**, I. 12). Die letztgenannten Untersuchungen ergaben, daß ein zweites (zusammengesetztes) Linienspektrum dem Wasserstoff eigentümlich ist. Auch Th. W. Richards (*Am. Chem. J.* **21**, (1899) 172; *C.-Bl.* **1899**, I. 659) ist mit Trowbridge der Ansicht, daß das zweite Linienspektrum dem Wasserstoff zukommt und nicht auf Verunreinigungen desselben zurückzuführen ist.

E. Frankland u. J. N. Lockyer (*Compt. rend.* **68**, (1869) 420; *J. B.* **1869**, 176) fanden, daß bei Anwendung einer schwachen Batterie die Spektralinie h des Wasserstoffs nicht auftritt; durch Veränderung des Druckes und der Temperatur gelang es ihnen, das Spektrum des Wasserstoffs auf die eine Linie F zu reduzieren. — Mit steigendem Druck nimmt das Wasserstoffspektrum immer mehr das Aussehen eines gar nicht schattierten, kontinuierlichen an, das sich von dem eines glühenden festen Körpers nur durch anders verteilte, den Wasserstofflinien entsprechende Helligkeit, durch geringere Ausdehnung und durch die Diskontinuität bei H_α unterscheidet. A. Wüllner (*Pogg.* **137**, (1869) 337; *J. B.* **1869**, 178; *Pogg.* **147**, (1872) 321; *J. B.* **1872**, 143); ferner Cailletet (*Compt. rend.* **74**, (1872) 1282; *J. B.* **1872**, 145); E. Villari (*N. Arch. sci. phys. nat.* **44**, (1872) 84; *J. B.* **1872**, 146); Ch. Fievez (*Compt. rend.* **92**, (1881) 521; *Belg. Acad. Bull.* [3] **7**, (1884) 245 und 348; *J. B.* **1881**, 119; **1884**, 294); D. van Monckhoven (*Compt. rend.* **95**, (1882) 378; *J. B.* **1882**, 181) und J. Trowbridge (*Phil. Mag.* [6] **5**, (1903) 153; *C.-Bl.* **1903**, I. 276).

Siehe ferner noch: P. Secchi (*Compt. rend.* **70**, (1870) 79, 431; *J. B.* **1870**, 177); A. Wüllner (*Compt. rend.* **70**, (1870) 125, 890; *Pogg.* **144**, (1871) 481); *J. B.* **1870**, 179; **1871**, 161); Dubrunfaut (*Compt. rend.* **70**, (1870) 448, 511; *J. B.* **1870**, 179); Reitlinger u. Kuhn (*Pogg.* **141**, (1870) 131); *J. B.* **1870**, 181); G. M. Seabroke (*Phil. Mag.* [4] **43**, (1872) 155); *J B.* **1872**, 141); E. Wiedemann (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **5**, (1878) 500); *J. B.* **1878**, 172); Lockyer (*Proc. R. S. London* **30**, 31; *J. B.* **1880**, 201); Ch. Fievez (*Phil. Mag.* [5] **9**, (1880) 309; *J. B.* **1880**, 201); W. Huggins (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **20**, (1880) 121; *Proc. R. S. London* **30**, (1880) 576); *J. B.* **1880**, 206); G. D. Liveing u. J. Dewar (*Proc. R. S. London* **30**, 580; *Chem. N.* **47**, (1883) 122); *J. B.* **1880**, 206; **1883**, 248); Paalzow u. Vogel (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **13**, (1881) 336; *J. B.* **1881**, 119); H. Lagarde (*Compt. rend.* **95**, (1882) 1350; *Ann. Chim. Phys.* [6] **4**, (1885) 248, 289; *J. B.* **1882**, 182; **1885**, 320); J. J. Balmer (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **25**, (1885) 80; *J. B.* **1885**, 319); E. Wiedemann (*Ann. Chim. Phys.* [6] **7**, (1886) 143; *J. B.* **1886**, 304); A. Grünwald (*Monatsh.*

Chem. 8, (1887) 344; *J. B.* **1887**, 344); A. F. Sundell (*Phil. Mag.* [5] **24**, (1887) 98; *J. B.* **1887**, 2382); T. W. Best (*Chem. N.* **55**, (1887) 209; *J. B.* **1887**, 2383; spektroskopischer Nachweis von Wasserstoff in Gasmengen); J. Wilsing (*Sitz. Ber. Berlin. Akad.* **38**, (1899) 750; *C.-Bl.* **1899**, II. 554); W. Crookes (*Chem. N.* **85**, (1902) 85; *C.-Bl.* **1902**, I. 795; über die Schichtungen des Wasserstoffs); G. Berndt (*Ann. Phys.* [4] **12**, (1903) 1101; *C.-Bl.* **1904**, I. 5).

Ein *Absorptionsspektrum* war beim gasförmigen Wasserstoff unter keinen Umständen zu bemerken. J. Janssen (*Compt. rend.* **101**, (1885) 649; *J. B.* **1885**, 325). Auch der flüssige Wasserstoff zeigt nicht ein solches. Dewar (s. S. 92).

6. *Löslichkeit des Wasserstoffgases.* — Ein Vol. Wasser absorbiert bei Temperaturen zwischen 0 und 23.6° 0.0193 Vol. Wasserstoffgas; innerhalb dieser Grenzen wird der Absorptionskoeffizient nicht von der Temperatur beeinflußt. Bunsen. — Ein Vol. Alkohol absorbiert bei t° 0.06925 — 0.0001487 t + 0.000001 t^2 Vol. Wasserstoffgas. Carius (*Ann. Pharm.* **94**, 131; *J. B.* **1855**, 279). — W. Timofejew (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 141; *C.-Bl.* **1890**, II. 777) leitet für den Absorptionskoeffizienten von Wasserstoff in W. aus Beobachtungen, welche sich über das Intervall von 1.4° bis 25.7° erstrecken, folgende Formel ab: $\beta = 0.0215286 - 0.00019216\,t + 0.0000017228\,t^2$. Im Gegensatz zu Bunsen konstatiert Timofejew das Vorhandensein eines nicht unbeträchtlichen Temperaturkoeffizienten. Für die Absorption von Wasserstoff in Alkohol ergaben sich

bei	0°	6.2°	13.4°	18.8°
die Werte	0.0676	0.0693	0.0705	0.0740,

welche die von Carius gefundenen um einige Prozente übersteigen.

Ueber die Absorption des Wasserstoffs durch Wasser, Chloroform, Benzol, Methyl-, Aethylalkohol und Aethyläther und die bei der Absorption eintretenden Dichteänderungen dieser Flüssigkeiten siehe K. Ångström (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **15**, (1882) 297; **33**, (1888) 223; *J. B.* **1882**, 35; **1888**, 204). — Der Absorptionskoeffizient von Wasserstoff in Petroleum ist bei 10° 0.0652, bei 20° 0.0582. St. Gniewasz u. A. Walfisz (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 70; *J. B.* **1887**, 100). — Ueber die Löslichkeit des Wasserstoffs in wäßrigen Salzlösungen siehe P. Steiner (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **52**, (1894) 275; *C.-Bl.* **1894**, II. 75); L. Braun (*Z. physik. Chem.* **33**, (1900) 721; *C.-Bl* **1900**, II. 82); W. Knopp (*Z. physik. Chem.* **48**, (1904) 97; *C.-Bl.* **1904**, I. 1638); G. Geffcken (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 257; *C.-Bl.* **1904**, II. 1087).

Kautschuk nimmt 0.0113 seines Volumens an Wasserstoff auf. Graham. — Nach G. Hüfner (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **34**, (1888) 1; *J. B.* **1888**, 168) absorbiert grauer vulkanisierter Kautschuk bei den Temperaturen von —2° bis +13° keine meßbaren Mengen von H. — Ein Vol. Kokosnußkohle absorbiert 4.4 Vol. H, reduziert auf 0° und 760 mm. J. Hunter (*J. Chem. Soc. London* [2] **10**, (1872) 649; *J. B.* **1872**, 46). — Die von Holzkohle kondensierte Gewichtsmenge trockenen Wasserstoffs ist bei der nämlichen Temperatur nahezu proportional dem Druck und bei gleichem Druck nahezu umgekehrt proportional der Temperatur. Bei 0° und 1800 mm Druck absorbierten 4 g Kohle 47 ccm H, bei 0° und 430 mm 6 ccm. L. Joulin (*Compt. rend.* **90**, (1880) 741; *J. B.* **1880**. 66). — Für die Absorption von H durch Buchsbaumkohle bei 14° gibt H. Kayser (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **12**, (1881) 526; *J. B.* **1881**, 67) folgende Gleichung: $v = 6.036 - 1.500 \lg p$ (v bedeutet die pro ccm Kohle bei dem Drucke p verdichtete Menge H). — 1 ccm Holzkohle absorbiert bei 0° 4 ccm H, bei — 185° 135 ccm (reduziert auf 0° und 760 mm) unter Entw. von 9.3 g-Kal. J. Dewar (*Compt. rend.* **139**, (1904) 261; *C.-Bl.* **1904**, II. 637). — Wasserstoff verdichtet sich auf Glasoberflächen; von 1 qmm Glasoberfläche lösen sich ab unter normalem Druck beim Erwärmen von 0° bis 180°: 0.00027 cmm H. P. Chappuis (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] 8, (1879) 1, 671; *J. B.* **1879**, 73).

7. *Diffusionsvermögen.* — Das Wasserstoffgas durchdringt in der Glühhitze Platin und Eisen, Deville u. Troost, Deville, Cailletet, Graham, und Palladium, dieses in geringerem Grade schon von 240° an. Graham. — Das von Deville u Troost angewendete Platin sowohl, ebenso wie das Eisen waren bei niederer Temperatur völlig undurchdringlich für Wasserstoff; das letztere war nicht nur gehämmertes Schmiedeeisen, welches man als porös im gewöhnlichen Sinne betrachten könnte, sondern sehr weicher Gußstahl, der sich kalt zu einem Rohre von 3—4 mm Wandstärke ausziehen ließ. — Ein Platinrohr von 1.1 mm Wandstärke ließ bei heller Rotglut auf den Quadratmeter Oberfläche 489.2 ccm H in der Minute hindurchgehen. Graham. — Deville nimmt an, daß die

Durchdringbarkeit der Metalle auf Erweiterung der intermolekularen Zwischenräume beruhe. — GRAHAM hält es für wahrscheinlich, daß sie durch vorhergehende Einschließung des H bedingt sei und eine Art rasche Cämentation bilde; doch ist, wie er hervorhebt, die Schnelligkeit des Durchganges nicht dem Vol. des eingeschlossenen Gases proportional, sondern steigt mit der Temperatur, während das Palladium schon bei 267° nahezu vollständig frei von Wasserstoff ist. Ein späterer Versuch ergab jedoch, daß ein Palladiumblech, welches in einer Wasserstoffflamme zum Rotglühen erhitzt und rasch in W. abgekühlt war, noch sein 1.306-faches Vol. H, entsprechend seinem 3- bis 4-fachen Vol. bei Rotglut enthielt. Bei Rotglut ging der H durch die 0.3 mm dicke Wand eines Palladiumrohrs mit der Geschwindigkeit von 1017.54 ccm in der Minute für den Quadratmeter; bei Goldschmelzhitze gingen 3992.22 ccm in der Minute durch den Quadratmeter einer 1 mm dicken Palladiumwand, die bei 265° nur 327 ccm durchließ. Dagegen ging CO_2 bei derselben Temperatur nur mit der Geschwindigkeit von 1.86 ccm durch dasselbe Rohr, vielleicht nur infolge einer Porosität desselben. Ein schmiedeeisernes Rohr von 1.7 mm Wandstärke, welches auf 1 Quadratmeter Fläche 76.5 ccm Wasserstoff bei Rotglut durchließ, ließ unter gleichen Umständen nur 0.284 ccm CO hindurch, obgleich Eisen von diesem weit mehr einschließen kann als von Wasserstoff. — Zur Aufklärung dieses anscheinenden Widerspruches weist er darauf hin, daß Kautschuk ebenfalls 19.5 mal soviel CO_2 (0.22 seines Vol.) aufnehme wie Wasserstoff, und als Blättchen von 0.1 mm Dicke sie doch nur 2.5 mal so rasch durchgehen lasse als diesen, was sich nur teilweise durch die 4.7-fach raschere Diffusion des H an der Oberfläche, zum anderen Teil aber dadurch erklären lasse, daß beide Gase als Flüssigkeiten im Kautschuk enthalten seien und daß der H wahrscheinlich auch in diesem Zustande rascher diffundiere als CO_2. Aehnlich möge es sich auch mit der flüssigen Diffusion in den kolloidalen Metallen verhalten, was denn auch den rascheren Durchgang in der Hitze erklären würde, da die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur steigt. — [Wenn CAILLETET's Beobachtung, daß durch die Wände eines im Kohlenfeuer glühenden Flintenlaufs nur H ins Innere getreten war, ganz oder annähernd richtig ist, so würde sie GRAHAM's Anschauungsweise widersprechen, da das CO nicht nur in höherem Maße vom Eisen aufgenommen wird, sondern auch in weit größerer Menge in den Flammengasen vorhanden ist als Wasserstoff. RITTER.] — Außer H und CO scheinen die Metalle keine Gase in merklicher Menge durchzulassen; ihre „Lösungsaffinität" scheint sich auf diese zu beschränken. GRAHAM. — Da Schmiedeeisen bei Behandlung mit verd H_2SO_4 oder HCl sich mit wasserstoffhaltigen Blasen bedeckt, und dünnes Eisen- oder Gußstahlblech, welche bei gewöhnlicher Temperatur für trockenen Wasserstoff undurchdringlich sind, an der nicht mit Säure in Berührung befindlichen Seite H entwickeln, so schließt CAILLETET, daß Eisen unter diesen Umständen von H durchdrungen werde, wahrscheinlich, weil zuerst Säure eindringe, die im Innern des Metalls eine Wasserstoffentwicklung unter starkem Druck bewirke. Zink ließ unter gleichen Verhältnissen keinen Wasserstoff durch.

Ueber den Durchgang von Wasserstoff durch eine Palladiumwand und den Druck, den er dabei ausübt siehe W. RAMSAY (*Phil. Mag.* [5] **38**, (1894) 206; *C.-Bl.* **1894**, II. 510); ferner W. W. RANDALL (*Amer. Chem. J.* **19**, (1897) 682; *C.-Bl.* **1897**, II. 611). — A. WINKELMANN (*Ann. Phys.* [4] **6**, (1901) 104; 8, (1902) 388; *C.-Bl.* **1901**, II. 678; **1902**, II. 101) untersuchte die Diffusion von Wasserstoff durch Pd und Pt bei hoher Temperatur und bei verschiedenen Drucken und beobachtete, daß die diffundierten Gasmengen nicht dem jeweiligen Drucke proportional sind, sondern mit abnehmendem Drucke relativ größer werden. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt er an, daß ein Teil des H dissoziiert ist, und daß nur Atome, nicht Moleküle durch das Metall treten. — O. W. RICHARDSON hat in Gemeinschaft mit J. NICOLL und T. PARNELL für die Diffusion des H durch heißes Platin ähnliche Resultate erhalten (*Phil. Mag.* [6] **7**, (1904) 266; **8**, (1904) 1; *C.-Bl.* **1904**, I. 916; **1904**, II. 401). Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt mit Temperaturerhöhung rasch zu, der Temperaturkoeffizient sinkt jedoch mit steigender Temperatur; bei konstanter Temperatur ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel des Druckes proportional. Auch RICHARDSON nimmt an, daß der Wasserstoff zum Teil dissoziiert ist und, daß nur Atome das Platin durchdringen. — Gegen die Dissoziationstheorie hatte S. N. ST. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **13**, (1904) 747; *C.-Bl.* **1904**, I. 1128). Einwände erhoben, die aber sowohl von RICHARDSON (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **13**, I. 27; *C.-Bl.* **1905**, I. 1210) als auch von A. WINKEL-

MANN (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 773; *C.-Bl.* **1905**, I. 1362) als unbegründet zurückgewiesen werden.

Wasserstoff diffundiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch Glas von 1.5 mm Dicke, auch nicht unter einem Druck von 126 Atmosphären. G. QUINCKE (*Pogg.* **160**, (1877) 118; *J. B.* **1877**, 63), A. BARTOLI (*Gazz. Chim. Ital.* **14**, (1885) 544; *J. B.* **1885**, 59). — Bei hohen Temperaturen (ca. 1300°) diffundiert Wasserstoff (wie He, N und O) durch Röhren aus geschmolzenem Quarz. A. JAQUEROD und F. L. PERROT (*Compt. rend.* **139**, (1904) 789; *C.-Bl.* **1905**, I. 8), BERTHELOT (*Compt. rend.* **140**, (1905) 821, 1153 und 1159; *C.-Bl.* **1905**, I. 1201 und 1578).

8. *Einschliessung des Wasserstoffs durch Metalle.* — Verschiedene Metalle nehmen, wenn sie in einer Wasserstoffatmosphäre allmählich zum Rotglühen erhitzt werden und darin erkalten, erhebliche Mengen Wasserstoff auf, die sie im leeren Raum nicht bei gewöhnlicher, sondern erst bei erhöhter Temperatur, vollständig oft erst in Rotglut, wieder abgeben. GRAHAM. — Vorher im Vakuum geglühter Eisendraht nahm nahm bei dunkler Rotglut 0.46 seines Volums Wasserstoff auf; die höchste für Schmiedeeisen gefundene Aufnahme war 1 Vol.; dagegen entwickelte ein Stück des Meteoreisens von Lenarto, welches nach WEHRLE 90.88 % Fe, 8.45 Ni, 0.66 Co und Spuren von Cu enthält, 2.85 Vol. größtenteils aus Wasserstoff bestehendes Gas. — Schwammiges Kupfer absorbierte in der Glühhitze 0.6, Kupferdraht 0.306 Vol. Wasserstoff. Silberdraht nahm 0.211 Vol, aus Oxyd reduziertes, nur zusammengesintertes Silber 0.907 bis 0.938 Vol. auf. — Gold nahm 0.48 Vol. auf. — Platindraht, aus geschmolzenem Metall bereitet, nahm in Rotglut 0.17, Platinschwamm 1.48, geschweißtes Platin 3.83 bis 5.53 Vol. auf, Platinfolie bei 230° 1.45, zwischen 97 und und 100° 0.76 Vol. — Das größte Absorptionsvermögen besitzt Palladium. Frisch im Vakuum geglühte Palladiumfolie nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur 376 Vol., bei 90 bis 97° 643, bei 245° 526 Vol. H auf, Palladiumschwamm noch mehr; aber aus geschmolzenem Metall angefertigte Folie nimmt nur 68 Vol., eine Legierung von 5 Tl. Palladium und 4 Tl. Silber 20.5 Vol. auf. Die stärkste Wasserstoffaufnahme wurde beobachtet, als elektrolytisch in glänzenden Blättchen ausgeschiedenes Palladium, welches bei der Ausscheidung keinen Wasserstoff eingeschlossen hatte, in Wasserstoff auf 100° erhitzt und langsam abgekühlt wurde, nämlich 982.14 Vol. bei 11° und 756 mm Druck oder 0.723 % seines Gewichtes = 0.772 At. H. auf 1 At Pd. Es gab im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur Spuren von Gas aus. — Osmium-Iridiumkörner nehmen keinen Wasserstoff auf. — Antimon über oder unter seinen Schmelzpunkt erhitzt ebenfalls nicht (vgl. S. 85).

Bei der Elektrolyse des Wassers nehmen Palladium und in geringerem Maße Eisen und Platin, wenn sie die negative Elektrode bilden, Wasserstoff auf. — Eisen nimmt sein 0.57-faches, Platin sein 2.19-faches Vol. H auf. Beide geben es im Vakuum erst bei einer der Rotglut nahen Temperatur wieder ab. — Beim Palladium ist die Aufnahme durchschnittlich stärker als beim Erhitzen; Blech, welches beim Erhitzen 90 Vol. Wasserstoff eingeschlossen hatte, nahm als negative Elektrode einer Bunsenschen Batterie von 6 Elementen in angesäuertem W. 200.4 Vol. auf; bei reichlicher Sauerstoffentwicklung an der positiven Elektrode entwickelte sich anfangs am Palladium gar kein Wasserstoff. Ein Palladiumdraht schloß 935 Vol. ein und dehnte sich dabei von 609.14 mm Länge auf 618.91 mm oder von 100 auf 101.6 mm aus; beim Austreiben des H durch Erhitzen zog er sich auf 599.44 mm, also zogen sich 109 mm der ursprünglichen Länge auf 98.4 mm zusammen. In einem anderen Falle betrug bei 956.3 Vol Wasserstoffaufnahme der Unterschied in der kubischen Ausdehnung vor und nach dem Erhitzen 9.827 %. Das spez. Gew. des Palladiums ist jedoch nach der Austreibung des H nicht größer geworden, als vor der Aufnahme, sondern sogar etwas geringer; also ist der Palladiumdraht zugleich dicker geworden und zwar wahrscheinlich schon bei der Aufnahme des Wasserstoffs. Durch oft wiederholte Aufnahme und Abgabe von H vermindert sich das Vermögen des Palladiums, denselben aufzunehmen. — Auch die Legierungen des Palladiums nehmen, wenn das andere Metall nicht über die Hälfte beträgt, als negative Elektrode in der Regel ebenfalls H auf; sie dehnen sich dabei im Verhältnis zu dessen Menge etwas mehr als doppelt so stark der Länge nach aus wie das reine Metall, ziehen sich aber beim Erhitzen nicht unter ihre ursprüngliche Länge zusammen. Die Legierungen von Palladium mit Pt, Au, Ag, Ni nahmen H auf; die von 6 Tl. Pd und 1 Tl. Cu und von gleichen Teilen Pd und Bi nicht; letztere Legierung war spröde und nicht walzbar, GRAHAM vermutet daher, daß zur Einschließung von Wasser-

stoff Hämmerbarkeit und kolloidaler Zustand des Metalls erforderlich sei; die Kupferlegierung war indessen ziemlich hämmerbar. — S. auch POGGENDORFF (*Pogg.* **136**, 483).

LISENKO (*Ber.* **5** (1872) 29; *J. B.* **1872**, 278) fand, daß dünne Palladiumblättchen als Kathoden in mit H_2SO_4 angesäuertem W. das 848.16- bis 856.3-fache ihres Vol. an H. aufnehmen. Zur Wasserstoffbestimmung wurde der Palladiumwasserstoff mit einer Lösung von Ferrisulfat gekocht, und das gebildete Ferrosalz (s. unten S. 85 u. 89) mit $KMnO_4$ bestimmt. — BERTHELOT (*Compt. rend.* **94**, (1882). 1377; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 519; *J. B.* **1882**, 60; **1883**, 74) untersuchte das Absorptionsvermögen von Platin und Platinmohr für Wasserstoff. Am besten ging die Wasserstoffabsorption mit dem durch Ameisensäure reduzierten Platin vor sich. BERTHELOT nimmt an, daß dabei Hydrüre entstehen, denen er die Formeln $Pt_{30}H_3$ und $Pt_{30}H_2$ zuschreibt und die die Verbindungswärmen +42.6 und 33.9 Kal. besitzen. — Nur das von jeder verunreinigenden Oberflächenschicht befreite Palladiummetall (mittels verd. H_2SO_4, unter Anwendung als Anode oder durch Ausglühen im Gebläse) vermag eine größere Menge H zu okkludieren, und zwar das 800- bis 860-fache seines Volumens. Pt kann an H das 204- bis 271-fache seines Volumens aufnehmen. A. BERLINER (*Ann. Phys. (Wied.)* [2] **35**, (1888) 791; *J. B.* **1888**, 44). — Die Volumvergrößerung, die das Pd bei der Aufnahme von H erfährt, findet nach allen Richtungen gleichmäßig statt und ist den aufgenommenen Wasserstoffmengen proportional, solange die Grenze der Sättigung noch nicht erreicht ist. Das Pd vermag nämlich nur eine bestimmte Menge H dauernd fest zu halten, kann aber durch die Elektrolyse überladen werden. Dies zeigt sich dadurch, daß nach Aufhören des Stromes eine selbständige Wasserstoffentwicklung an der Palladiumelektrode auftritt. Mit der Stärke des Stromes steigt die Uebersättigung, so daß jeder Stromstärke ein bestimmter Uebersättigungsgrad entspricht, welcher durch die weiter fortgesetzte Elektrolyse nicht mehr gesteigert werden kann. Es tritt dann ein stationärer Zustand ein, bei dem in jedem Zeitmomente der galvanische Strom in die Kathode ebensoviel Wasserstoff hineinbefördert, als sich infolge der durch die Ueberladung erzeugten Dissoziationsspannung aus ihr entwickelt. Auch die Aufnahme des Wasserstoffs über die Sättigungsgrenze findet unter Ausdehnung (und dementsprechend die selbständige Abgabe unter Verkürzung) statt, und zwar wächst nach Ueberschreitung der Sättigungsgrenze das Volumen schneller, als dem aufgenommenen Wasserstoff entspricht; es kommt also dem Wasserstoff im übersättigten Palladium eine geringere Dichte zu als im gesättigten. Bei Beladung mit einer Stromstärke von 0.05 Amp. nahm das Pd sein 860-faches Volumen Wasserstoff dauernd auf und wurde noch mit seinem 115-fachen Volumen übersättigt. M. THOMA (*Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 69; *C.-Bl.* **1889**, I. 409). — Nach G. NEUMANN u. F. STREINTZ (*Monatsh. Chem.* **12**, (1891) 642; *Ann. Phys. (Wied.)* [2] **46**, (1892) 431; *C.-Bl.* **1892**, I. 428; **1892**, II. 643) absorbiert Palladium 502.35, Platinschwamm 6.48 bis 29.95, Platinmohr 49.30 Vol. Wasserstoff. — 1 Volum im Wasserstoffstrome reduzierten Palladiummohres absorbiert 873 Volumina Wasserstoff. Eine Druckvermehrung von 1 bis 4.6 Atmosphären übt keinen Einfluß auf die Menge des okkludierten Gases aus. Im Vakuum gibt Palladiummohr 92 % des Wasserstoffs bei gewöhnlicher Temperatur ab, den Rest bei 444°. Der hierbei entstandene Palladiumschwamm nimmt 852 Vol. H auf, wovon 98 % bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum entfernt werden. Neues Palladiumblech nimmt weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur gasförmigen H auf. Auch nachdem man es mehrmals elektrolytisch mit demselben beladen und entladen hat, nimmt es keine beträchtlichen Mengen auf. Erhitzt man es aber stark in der Gebläseflamme, wobei es wahrscheinlich zuerst oxydiert

und dann bei höherer Temperatur wieder reduziert wird, so nimmt es bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Mengen auf, etwas mehr, wenn man es auf 100 bis 130° erwärmt hat, und noch mehr, wenn es sich wieder abkühlt. Im ganzen werden vom Palladiumblech, ähnlich wie vom -mohr und -schwamm, 846 Vol. aufgenommen. Das Blech gibt im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur das Gas langsam ab, schneller bei 100°. L. MOND, W. RAMSAY u. J. SHIELDS (*Proc. R. S. London* **62**, 290; *C.-Bl.* **1898**, I. 553). — Die von den letztgenannten beobachtete maximale Wasserstoffaufnahme durch Palladiumschwarz konnten C. PAAL u. C. AMBERGER (*Ber.* **38**, (1905) 1394) nicht erreichen. Als letztere Palladium im Wasserstoffstrom auf 110° erhitzten und dann durch eine Kältemischung in einer Wasserstoffatmosphäre auf —10° abkühlten, beobachteten sie eine erhebliche Zunahme an okkludiertem Wasserstoff. — Im Gegensatz hierzu hatte A. DE HEMPTINNE (*Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **36**, (1898) 155; *C.-Bl.* **1898**, II. 884) gefunden, daß Platinmohr bei —78° bedeutend weniger Wasserstoff aufnimmt als bei 15°. Pd, das mit CO in Berührung gewesen ist, zeigt gegen Wasserstoff ein merkwürdiges Verhalten, indem beim Ansteigen der Temperatur von —78° bei 20° eine sehr plötzliche Absorption stattfindet.—

Kolloidalen Palladiumwasserstoff erhielten C. PAAL u. C. AMBERGER (*Ber.* **38**, (1905) 1398; *C.-Bl.* **1905**, I. 1493), indem sie ihr festes, über Schwefelsäure getrocknetes Palladiumhydrosol (siehe unter Palladium) im Wasserstoffstrom auf 60 bis 110° erhitzten. Der Wasserstoffgehalt der erhaltenen Präparate entsprach ungefähr der Formel Pd_3H. Aeußerlich unterscheidet sich das Palladiumwasserstoffhydrosol nicht von dem angewendeten Palladiumhydrosol, es wirkt aber wie gewöhnliches Wasserstoffpalladium als starkes Reduktionsmittel (z. B. gegen Ferrisalze).

Zur Demonstration der Wasserstoffaufnahme durch Pd bringt L. SMITH (*Am. Chemist* **5**, 213; *J. B.* **1874**, 177) ein sehr dünnes, 1.5 cm breites und 8 cm langes Palladiumblech in den oberen Teil eines Brenners. Es wird glühend, ohne seine Form zu ändern; dann bringt er es in den mittleren Teil der Flamme, so daß es mit dem unverbrannten Gase in Berührung kommt. Das Blech nimmt dann auf der unteren Seite H auf, auf der oberen nicht und krümmt sich daher sehr bedeutend. In den oberen Teil der Flamme gebracht, nimmt es sofort seine ursprüngliche Form an. Weitere Demonstrationsversuche siehe bei F. WÖHLER (*Ber.* **9**, (1876) 1713; *J. B.* **1876**, 300); H. SCHIFF (*Ber.* **18**, (1885) 1727; *J. B.* **1885**, 354) und TH. WILM (*Ber.* **25**, (1892) 217; *C.-Bl.* **1892**, I. 427).

Die Wasserstoffabsorption durch Pd benutzt W. HEMPEL (*Ber.* **12**, (1879) 636; *J. B.* **1879**, 1025) zur gasanalytischen Bestimmung des Wasserstoffs. Durch Pd, welches mit einer dünnen Oxydulhaut überzogen ist, wird aller H absorbiert und kann später durch Ueberleiten von Luft verbrannt werden. Es dürfen aber gewisse andere Gase (CO_2,CO, schwere Kohlenwasserstoffe) nicht zugegen sein. — TSCHIRIKOFF (*Bull. Soc. Chim.* [2] **38**, (1882) 171; *J. B.* **1882**, 59 u. 1263) empfiehlt Pd zur quantitativen Bestimmung des H in solchen Fällen, wo er sich in geschlossenen Gefäßen unter Druck entwickelt. Durch Erhitzen auf 350° wird das absorbierte Gas aus der Pd-Spirale wieder gewonnen.

Die von HELMHOLTZ bzw. E. ROOT (*Berl. Akad. Ber.* **1876**, 217; *J. B.* **1876**, 130) für das Platin und W. BEETZ (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] 5, (1878) 1; *J. B.* **1878**, 139) für das Palladium nachgewiesene Tatsache, daß der okkludierte H sich in diesen Metallen durch eine Art Diffusion zu verbreiten vermag, wurde von M. THOMA (*Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 69; *C.-Bl.* **1889**, I. 410) durch neue Versuche bestätigt. — Nach W. NERNST u. A. LESSING (*Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen* **1902**, 146; *C.-Bl.* **1902**, II. 240) ist es für die Erscheinung der Diffusion gleichgültig, auf welche Weise der H am Pd erzeugt wird. Die Beladung der anderen Seite eines Palladiumbleches mit H tritt auch ein, wenn an die eine Seite des Metalls ein Reduktionsmittel (z. B. Kobaltocyankalium) gebracht oder gasförmiger Wasserstoff geleitet wird.

P. A. FAVRE (*Compt. rend.* **77**, (1873) 649; *J. B.* **1873**, 22) hat die Wärmeentwicklung bei der Absorption des H durch Palladium und Platinschwarz untersucht: während bei der

in mehreren Anteilen bis zur Sättigung erfolgenden Wasserstoffabsorption durch Pd die für gleiche Gewichtsmengen aufgenommenen Wasserstoffs entwickelten Wärmemengen annähernd konstant blieben, nahmen sie bei der Verdichtung des Wasserstoffs durch Platinschwarz allmählich ab. Es ergaben sich für die Absorption von 1 g elektrolytischem Wasserstoff durch Pd bei dem 1. Versuch 8938 kal., bei dem 17. Versuch 9167 kal.; für die Verdichtung von 1 g gewöhnlichen gasförmigen Wasserstoffs durch Pt bei dem 1. Versuch 23075 kal., bei dem 4. Versuch 13528 kal. — Siehe auch *Compt. rend.* **78**, 1874) 1257; *J. B.* **1874**, 111 und J. MOUTIER (*Compt. rend.* **79**, (1874) 1242; *J. B.* **1874**, 112). — Für jedes Gramm durch Pd okkludierten Wasserstoffs werden 4640 kal. entwickelt. Diese Wärmemenge bleibt konstant für verschiedene Fraktionen aufgenommenen Gases. Nach Reduktion für die von der Atmosphäre geleistete Arbeit ergibt sich 4370 kal. als Okklusionswärme. L. MOND, W. RAMSAY u. J. SHIELDS (l. c.).

Nach WILM (*Ber.* **14**, (1881) 629; *J. B.* **1881**, 306) besitzt reines Rhodium die Fähigkeit, Wasserstoff zu absorbieren in noch höherem Maße als das Pd und zwar soll diese Eigenschaft je nach der Darstellungsweise des Metalles schwanken. L. QUENESSEN (*Compt. rend.* **139**, (1904) 795; *C.-Bl.* **1905**, I. 76 u. 724) konnte aber diese Angaben in keiner Weise bestätigen. Das Rhodium gleicht in bezug auf chemische Affinität zum H dem Pd nicht, es handelt sich vielmehr hier wie beim Platinschwamm um eine Kontaktwirkung, wodurch H und O unter Bildung von Wasser kondensiert werden (siehe S. 98).

Der vom Palladium eingeschlossene Wasserstoff scheint nicht eine chemische Verbindung in engerem Sinne zu bilden. Durch Fällen von Palladosulfat mit Natriumhypophosphit dargestelltes Wasserstoffpalladium, ein schwarzes Pulver, zersetzt sich schon bei 0° unter Wasserstoffentwicklung; der schwarze pulvrige Rückstand enthält keinen Wasserstoff mehr und erlangt die Fähigkeit, denselben aufzunehmen, erst durch Erhitzen zum Rotglühen, wodurch er in graues Palladium umgewandelt wird. Das Palladium erleidet durch die Wasserstoffaufnahme außer einer Volumvergrößerung keine äußerlich sichtbare Veränderung. Seine Zähigkeit und Leitungsfähigkeit für Elektrizität und Wärme verringern sich etwas; doch blieb erstere bei Aufnahme von 935 Vol. H noch so groß wie die einer Legierung von 80 T. Cu und 20 T. Ni; die elektrische Leitungsfähigkeit betrug 5,99; der Wasserstoff muß daher metallartigen Charakter haben, und seine Verbindung mit Palladium ist als eine Legierung von Palladium mit metallischem Wasserstoff, Hydrogenium, zu betrachten. Die Wasserstofflegierung besitzt stärker magnetische Eigenschaft als Palladium allein; der Wasserstoff ist daher in ihr nicht diamagnetisch, sondern paramagnetisch. — Das spez. Gew. des Wasserstoffs im metallartigen Zustande berechnet sich aus der Volumvergrößerung und dem spez. Gew. der damit beladenen Palladiumlegierungen zu 0.711 bis 0.7545, im Mittel zu 0.733; aus der des reinen Palladiums, wenn man annimmt, daß die Zusammenziehung, welche es beim Erhitzen zeigt, schon beim Eintritt des Wasserstoffs stattgefunden hat, so daß also der Wasserstoff in der Palladium-Wasserstoff-Legierung den doppelten Raum der ursprünglichen kubischen Ausdehnung einnimmt (oder richtiger wohl, daß dieselbe in Wirklichkeit doppelt so groß gewesen ist, wie sie irrtümlich aus der Längenausdehnung allein berechnet war), ergibt sich das spez. Gew. 0.854 und 0.872. Die Zahl 0.733 betrachtet GRAHAM als die wahrscheinlichste.

Das spez. Gew. des von Palladium okkludierten Wasserstoffs ist nach J. DEWAR (*N. Arch. sc. phys. nat.* **50**, 207; *J. B.* **1874**, 180) im Mittel von acht Bestimmungen 0.620. Seine spez. Wärme schwankte bei Palladiumblech zwischen 3.93 und 5.88, bei Palladium in Stangen zwischen 3.79 und 5.05. Der Ausdehnungskoeffizient eines im Maximum mit Wasserstoff beladenen Palladiums (DEWAR gibt ihm die Formel Pd_3H_2) ergab sich ungefähr zu 0.000058 zwischen 0° und 50° und zu 0.000066 zwischen 0° und 80°. — Nach MOND, RAMSAY u. SHIELDS (l. c.) hat Palladiumwasserstoff vielleicht die Formel Pd_3H_2; jedenfalls existiert die Verbindung Pd_2H nicht, deren Vorhandensein TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **78**, (1874) 686; *J. B.* **1874**, 294) annehmen. — Nach den Untersuchungen C. HOITSEMA's (*Z. physik. Chem.* **17**, (1895) 1; *C.-Bl.* **1895**, II. 154) ist Palladiumwasserstoff keine chemische Verbindung. Vielleicht bildet Palladium zwei nicht mischbare feste Lösungen mit Wasserstoff. (S. auch unter Palladium.) Ueber die metallische Natur des Wasserstoffs s. auch F. MOHR (*Ber.* **4**, (1871) 239; *J. B.* **1871**, 202) und MOISSAN (ds. Bd. S. 86).

Werden mit Wasserstoff beladene Metalle zu positiven Elektroden gemacht, so daß sich Sauerstoff an ihrer Oberfläche entwickelt, so geben sie den Wasserstoff rasch ab. Der

verdichtete Wasserstoff scheint gesteigerte Affinität zu besitzen; damit beladenes Palladium reduziert Ferri- zu Ferrosalzen, $K_3Fe(CN)_6$ zu $K_4Fe(CN)_6$ und bildet mit Jod- und Chlorwasser Jod- und Chlorwasserstoffsäure; längere Zeit der Luft ausgesetzt, wird es oft plötzlich heiß und verliert den Wasserstoff durch Oxydation. GRAHAM. — Galvanisch mit Palladiumschwarz überzogenes Palladiumblech, welches als negative Elektrode sich mit Wasserstoff gesättigt hat, erhitzt sich nach dem Herausnehmen und raschen Trocknen sehr bald auf mindestens 200°. Es reduziert $FeSO_4$. — Aether veranlaßt rasche Wasserstoffentwicklung und absorbiert dann das Gas. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* **107**, 41). — BÖTTGER fand ferner (*Dingl. pol. J.* **201**, (1871) 80; *J. B.* **1871**, 203), daß mit Palladiumschwarz überzogenes Palladium bei 12-stündiger Elektrolyse das 800-fache Volum H absorbiert und es nach dem Abtrocknen fast blitzschnell wieder entweichen läßt, sich dabei so erhitzend, daß locker darumgewickelte Schießbaumwolle verpuffte. — Der fein verteilte Palladiumwasserstoff ist je nach seinem Wasserstoffgehalt in verschiedenem Grade pyrophorisch. Wasserstoffreiche Präparate erhitzen sich, an die Luft gebracht, sofort unter Funkensprühen bis zum Glühen. PAAL u. AMBERGER (*Ber.* **38**, (1905) 1397.)

Roheisen absorbiert Wasserstoff mit größter Leichtigkeit. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **76**, (1873) 482, 562; *J. B.* **1873**, 996). Ein Zylinder von 500 ccm Inhalt lieferte nach 190 Stunden im Vakuum bei 800° 16.7 ccm Gas, wovon 12.3 ccm H waren (der Rest bestand aus CO, N und CO_2). Nachdem derselbe Zylinder 48 Stunden lang bei 800° und 0.770 m Druck in einer Wasserstoffatmosphäre verweilt hatte, lieferte er, dem Vakuum 170 Stunden lang ausgesetzt, 46.6 ccm Gas, wovon 44.0 ccm H waren (Rest N und CO). Gußstahl zeigt ein ähnliches Verhalten wie Roheisen, nahm aber überhaupt weniger Gas auf. Weiches Schmiedeeisen löst Kohlenoxyd reichlicher als Wasserstoff. — Die Zerbrechlichkeit, welche Eisen- und Stahldrähte erlangen, wenn sie nur einige Minuten mit angesäuertem Wasser in Berührung sind, rührt von einer Absorption von H her. Besonders rasch wird das Maximum der Zerbrechlichkeit erlangt, wenn ein Stück amalgamiertes Zink in die Lösung getaucht und mit dem Eisen zu einer galvanischen Kette verbunden wird. Das hydrogenisierte Eisen behält seine Zerbrechlichkeit bei allen Veränderungen der Atmosphäre für unbeschränkte Zeit; erst Erhitzen bis zur Rotglut stellt die ursprüngliche Biegsamkeit in wenigen Sekunden wieder her. E. HUGHES (*Chem. Ztg.* **1880**, 388; *J. B.* **1880**, 319). — Von allen übrigen Metallen hat besonders das Eisen die am Palladium beobachtete Eigenschaft (s. oben S. 82), sich als Kathode im Wasserstoffvoltameter mit Wasserstoff zu übersättigen. Wenn man, nachdem die Elektrolyse eine Zeitlang gedauert hat, das Eisen mit Wasser abspült und unter reines Wasser bringt, bemerkt man ähnlich wie beim Palladium eine deutlich sichtbare Wasserstoffentwicklung. Auch hier entspricht jeder Stromstärke ein bestimmter Uebersättigungsgrad. M. THOMA (l. c.). — Eine Uebersicht über die Arbeiten, welche sich auf das Verhalten des Wasserstoffs zum Eisen und auf den Einfluß des Wasserstoffgehaltes auf die Eigenschaften des Eisens beziehen, geben H. WEDDING u. THEOPHIL FISCHER (*Stahl und Eisen* **23**, (1903) 1268; *C.-Bl.* **1904**, I. 59).

Ein auf galvanischem Wege gewonnenes Kobaltblech und, wenngleich in sehr geringem Grade, reines Zinn lassen sich ähnlich dem Palladium mit Wasserstoff beladen. R. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* [2] **9**, (1874) 193; *J. B.* **1874**, 295). — Nach NEUMANN u. STREINTZ (*Monatsh. Chem.* **12**, (1891) 642; *C.-Bl.* **1892**, I. 428) absorbiert 1 Vol. Kobalt 59.31 bis 153.00 Vol. Wasserstoff. — Nickel das 16.85- bis 17.57-fache seines Volumens an Wasserstoff.

Käufliches poröses Würfelnickel (bestehend aus 88.4% Ni, 8.1 Cu, 2.7 Fe, 0.8 As), als negative Elektrode in angesäuertem Wasser dienend, nimmt sein 165-faches Volumen Wasserstoff auf. In Wasser eingetaucht entwickelt es im Laufe von 2 bis 3 Tagen alles aufgenommene Gas. Dasselbe Stück kann wiederholt angewandt werden; seine Fähigkeit, Wasserstoff zu verdichten und wieder zu entwickeln, scheint dadurch eher zu steigen als zu sinken. Nach etwa fünfmaligem Gebrauche wird es jedoch körnig und zerreiblich und zerfällt zuletzt zu Pulver. — Die Wasserstoffentwicklung beruht nicht auf einem etwaigen zufälligen Gehalt an Alkalimetallen, da auch durch langes Behandeln mit verdünnter Säure gereinigtes Metall sich ganz ebenso verhält. — Kompaktes Nickel, sowie galvanisch mit einer Schicht metallischen Nickels überzogenes Würfelnickel, welches als negative Elektrode gedient hat, entwickelt beim Eintauchen in Wasser nicht merklich Wasserstoff, zeigt aber nach dem Aufhören des elektrischen Stromes längere Zeit Polarisation als andere Metalle

mit Ausnahme des Palladiums. Es scheint also, daß bei gewöhnlicher Temperatur nicht Diffusion von Wasserstoff durch die Masse des Nickels stattfindet, wie bei Palladium, wohl aber starke Oberflächenkondensation, die bei der größeren Oberfläche des Nickelschwamms stärker hervortritt. — Platinschwamm und Kohle zeigen nach Unterbrechung des Stromes keine Wasserstoffentwicklung. RAOULT (*Compt. rend.* **69**, 826). — BÖTTGER (*Dingl. pol. J.* **201**, (1871) 80; *J. B.* **1871**, 203.

Schmelzendes Kupfer absorbiert etwas Wasserstoffgas und entläßt es beim Erstarren. Antimon verhält sich ebenso. CARON (*Compt. rend.* **63**, 1129; *Chem. Centr.* **1868**, 63). — Kupfer absorbiert 4.78 bis 4.81 Volume Wasserstoff. NEUMANN und STREINTZ. — Eine oxydierte Kupferrolle, welche in voller Glut reduziert wird, absorbiert nur dann merkliche Mengen H, wenn sie in einer Wasserstoffatmosphäre erkaltet. Neuer Kupferdraht bindet unter denselben Umständen mehr H als öfters gebrauchter. Wird der H nach vollständiger Reduktion bei voller Glut durch CO_2 verdrängt, so behält das Kupfer keinen Wasserstoff. THUDICHUM u. HAKE (*J. Chem. Soc. London* 2, (1876) 251; *J. B.* **1876**, 966). — O. LIETZENMAYER (*Ber.* **11**, (1878) 306; *J. B.* **1878**, 1040) empfiehlt die zur Verwendung bei Elementaranalysen bestimmten Kupferspiralen in einem an einem Ende offenen Rohr für sich zu erhitzen, bis sie nach einer vorübergehenden Dunkelfärbung (durch Oxydation) wieder die helle Kupferfarbe angenommen haben (infolge des Entweichens des H bei höherer Temperatur). — Nach G. S. JOHNSON (*Chem. N.* **37**, (1878) 271; *J. B.* **1878**, 286; **1879**, 276) hält das hydrogenisierte Kupfer fast allen H im Vakuum oder bei Rotglut zurück; ferner vermag dasselbe Metall unter verschiedenen Umständen verschiedene Mengen von H einzuschließen. Zur Entfernung desselben glüht man das reduzierte Metall am besten nach THUDICHUM im CO_2-Strome. — Der Wasserstoff bildet mit dem Kupfer eine unterhalb Dunkelrotglut beständige Verbindung. Reduziertes Cu hält deshalb Wasserstoff hartnäckig zurück und gibt ihn selbst beim Ueberleiten einiger Liter Luft bei Rotglut nicht vollstängig ab. A. LEDUC (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1332; **136**, (1903) 1254; *C.-Bl.* **1903**, I. 310; II. 93). — Elektrolytisch dargestelltes Cu enthält immer eine gewisse Gasmenge okkludiert. die größtenteils aus Wasserstoff besteht, mit geringen Mengen von CO_2 und einer Spur CO. Der Wasserstoff ist nur okkludiert und nicht in chemischer Bindung. A. SORET (*Compt. rend.* **107**, (1888) 733; *J. B.* **1888**, 395.

Geschmolzenes Blei absorbiert 0.11 bis 0.15 seines Volumens an Wasserstoff. NEUMANN u. STREINTZ (*Monatsh. Chem.* **12**, (1891) 642). — J. SHIELD's Versuche (*Chem. N.* **65**, (1892) 195; *C.-Bl.* **1892**, I. 810) ergaben jedoch, daß der Wasserstoff dem Pb nur oberflächlich anhaftet, aber nicht darin okkludiert ist.

Nach NEUMANN u. STREINTZ (l. c.) absorbiert Ag keinen Wasserstoff, Au 37.31 bis 46.32 Volume, Al 2.72 Vol. — Ueber ein Hydrogeniumamalgam s. O. LÖW (*J. pr. Chem.* [2] **1**, (1870) 307; *J. B.* **1870**, 205) und C. A. SEELY (*Chem. N.* **21**, (1870) 265; *J. B.* **1870**, 207).

Kalium und Natrium absorbieren gleichfalls Wasserstoff, und zwar nimmt ersteres zwischen 200° und 400° 126 Vol., letzteres zwischen 300° und 421° 237 Volumen Wasserstoffgas auf unter B. der Verbindungen K_2H bzw. Na_2H (weiteres darüber siehe unter Kalium und Natrium, B. II Abt. 1). Die Hydrüre der Alkalien und Erdalkalien sind gut definierte, kristallisierende Verbindungen, welche stark reduzierend wirken, mit CO_2 Formiate, mit SO_2 Hydrosulfite bilden, sich mit Chlor- und Jodderivaten umsetzen, H_2O unter lebhafter Wasserstoffentwicklung zersetzen, mit C_2H_2 Verbindungen vom Typus $C_2K_2 . C_2H_2$ geben, aus denen durch leichtes Erhitzen C_2H_2 entweicht, während das Karbid zurückbleibt. (Vgl. auch Bd. II unter K und Na.) Da die Metallhydrüre nicht leitend sind, so ist dies ein Beweis dafür, daß der Wasserstoff in diesen Verbindungen nicht die Rolle eines Metalls spielt, die Metallhydrüre also *keine* Legierungen des Wasserstoffs sind. H. MOISSAN (*Revue gén. de Chim. pure et appl.* [5] **6**, (1903) 277; *C.-Bl.* **1903**, II. 481). Lithium und Thallium gehen keine Verbindungen mit Wasserstoff ein, obwohl auch diese Metalle bei 500° und 760 mm Druck einige Volume H aufnehmen. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **78**, (1874) 807 u. 968; *J. B.* **1874**, 238) betrachten die Verbindungen des Wasserstoffs mit Kalium und Natrium als Legierungen und den Wasserstoff als Metall. Das spez. Gew. des mit Natrium

verbundenen Wasserstoffs ist 0.630 (vgl. S. 84). Siehe hierzu J. MOUTIER (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1242; *J. B.* **1874**, 112); A. HOLT (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 187; *C.-Bl.* **1903**, II. 327) und DE FORCRAND (*Compt. rend.* **140**, (1905) 990; *C.-Bl.* **1905**, I. 1490). — Der Wasserstoff verbindet sich direkt und schnell mit Neodym, Praseodym, Samarium, sowie mit Thorium, Cer und Lanthan. C. MATIGNON (*Compt. rend.* **131**, (1900) 891; *C.-Bl.* **1901**, I. 85).

III. *Chemische Eigenschaften des gasförmigen Wasserstoffs.* — 1. *Verhalten des Wasserstoffs gegen Lösungen von Metallsalzen.* — Wasserstoffgas reduziert aus Lösungen von Silbersulfat, -acetat oder -nitrat nach längerer Zeit ein wenig Silber. — Neutrale Lösungen von $PtCl_2$ oder von $(NH_4)_2PtCl_6$ trüben sich beim Einleiten von Wasserstoff und geben einen teils schwarzen pulvrigen, teils metallglänzenden schuppigen Nd. Aus Lösungen, die nicht mehr als $^1/_{300}$ bis $^1/_{250}$ Platin enthalten, wird allmählich alles Metall reduziert. — Pd wird noch leichter reduziert; aus gemischten Lösungen werden Pt und Pd teils gemengt, teils anscheinend verbunden ausgeschieden. — Iridiumlösung wird kaum, Goldlösung nicht verändert. — Lösungen von $HgNO_3$ und $HgCl_2$ bei gewöhnlichem Druck ebenfalls nicht; bei einem Druck von mehr als 100 Atmosphären wird Metall abgeschieden. — In wäßrigem $FeCl_3$ wird bei 48-stündiger Einwirkung im Dunkeln etwas $FeCl_2$ gebildet. BRUNNER (*Pogg.* **122**, 153; *J. B.* **1864**, 124). — Wasserstoffgas scheidet aus den wäßrigen Chlorverbindungen von Pt, Pd, Rh und Ir beim Erwärmen im Wasserbade die Metalle vollständig ab. BUNSEN (*Ann. Pharm.* **146**, 265). — Unter starkem Druck reduziert H aus wäßrigem $HgNO_3$ Metall. — Es reduziert aus wäßrigem Silberacetat schon bei gewöhnlichem Druck, aus $AgNO_3$ sehr langsam bei gewöhnlichem, rascher bei starkem Druck, aus wäßrigem Silberchloridammoniak und aus Ag_2SO_4 nur bei erhöhtem Druck, Metall, aus letzterem bei um so geringerem Druck, je verdünnter die Lsg. ist, und zwar teils als Metallspiegel, teils als dunkelgraues Pulver, welches beim Erhitzen unter Gasentwicklung zu metallischem Ag wird und vielleicht eine Wasserstoffverbindung des letzteren ist. — Kupfer- und Bleisalzlösungen zeigten bei 40 Atmosphären Druck keine metallische Ausscheidung. — Bei Ggw. eines aus der Lsg. hervorragenden Platinblechs werden Cuprinitrat und Ag_2SO_4 schon bei gewöhnlichem Druck reduziert. Bleisalze bleiben unverändert. BEKETOFF (*Compt. rend.* **48**, 442; *J. B.* **1859**, 66; *Zeitschr. Chem.* **11**, 176; *J. B.* **1865**, 13). — Auch LÖWENTHAL (*J. pr. Chem.* **79**, 480; *J. B.* **1860**, 497) beobachtete bei verstärktem Druck stärker reduzierende Wirkung des Wasserstoffgases; Indigo wurde durch Zinkpulver und Aetzlauge nur in geschlossenen, nicht in offenen Gefäßen reduziert.

Reines Wasserstoffgas reduziert Silbersalze nicht, sondern nur solches, das durch Spuren von Arsen- oder Siliciumwasserstoff verunreinigt ist. B. RENAULT (*Compt. rend.* **76**, (1873) 384; *J. B.* **1873**, 1026; vgl. *Compt. rend.* **74**, (1872) 984, 1412; **75**, 1766; *J. B.* **1872**, 1081). — Auch nach H. PELLET (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1132; *J. B.* **1874**, 289) ist reiner, mit $AgNO_3$-Lösung gewaschener Wasserstoff ohne Einwirkung auf neutrales $AgNO_3$. Eine Lsg. von geschmolzenem $AgNO_3$, welche infolge von gebildetem Silberoxyd immer etwas alkalisch reagiert, wird in der Kälte und in der Wärme in der Art von reinem Wasserstoffgas angegriffen, daß das gelöste Silberoxyd reduziert wird. Säuert man die Lsg. mit etwas HNO_3 an, so entsteht weder in der Kälte noch in der Wärme ein Niederschlag. — Im Gegensatz hierzu konstatierten RUSSEL (*J. Chem. Soc. London* [2] **12**, (1874) 3; *J. B.* **1874**, 289), N. BÉKÉTOFF (*Compt. rend.* **79**, (1874) 1413) und A. R. LEEDS (*Ber.* **9**, (1876) 1456; *J. B.* **1876**, 166), daß auch ganz reiner H

neutrale Lösungen von $AgNO_3$, wenn auch erst bei längerer Einw. unter Abscheidung metallischen Silbers reduziert. Letzteres wirkt in dem Maße, als die Reaktion fortschreitet, auf die freiwerdende HNO_3 ein unter B. von Silbernitrit. Da dieses von H nicht zersetzt wird, ist (bei Anwendung konzentrierter Silberlösungen) das Endresultat die vollständige Umwandlung des Silbernitrates in das Nitrit. Aus sehr verd. Lösungen erhält man das Ag in metallischem Zustande, da stark verdünnte HNO_3 auf Ag fast gar nicht einwirkt. Russel. Die abgeschiedenen Silbermengen sind genau proportional der Menge des absorbierten Wasserstoffs, Békétoff, und fast genau proportional der Zeit. Leeds. — $AgNO_3$-Lösung wird auch im Dunkeln unter Abscheidung metallischen Silbers durch reinen H reduziert. Schobig (*J. pr. Chem.* [2] **14**, (1876) 289; *J. B.* **1876**, 167). — Bei der Reduktion des $AgNO_3$ durch H treten neben metallischem Ag keine niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs auf, aber mit KOH wird ein ammoniakhaltiges Destillat erhalten. Th. Poleck u. K. Thümmel (*Ber.* **16**, (1883) 2435; *J. B.* **1883**, 425). — Mit konz. neutraler $AgNO_3$-Lösung (1 : 2) getränktes Papier wird durch reinen H sofort, ein mit verd. Lösung (1 : 20) getränktes nach einiger Zeit gefärbt; dagegen findet eine Einw. auf ein mit saurer $AgNO_3$-Lösung (1 : 2, mit dem gleichen Volumen offizineller HNO_3 angesäuert) imprägniertes Papier nicht statt. E. Reichhardt (*Arch. Pharm.* [3] **21**, (1883) 585; *J. B.* **1883**, 1575). — J. B. Senderens (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **15**, (1896) 991; *C.-Bl.* **1896**, II. 775) leitete reinen elektrolytisch dargestellten H durch siedende Lösungen von $AgNO_3$ verschiedener Konzentration. Dieselben werden um so rascher reduziert, je konzentrierter sie waren. Die Reduktion machte sich nicht nur durch das Auftreten eines Niederschlages bemerkbar, sondern auch dadurch, daß die Lösungen sauer wurden, und zwar um so weniger, je verdünnter sie waren. Bei der Einw. des H auf kalte $AgNO_3$-Lösungen wurden analoge Beobachtungen gemacht.

Platin, Palladium und Gold werden durch Wasserstoffgas aus ihren Lösungen niedergeschlagen, $Cu(NO_3)_2$ wird zu Nitrit reduziert, Merkurinitrat liefert ein basisches Salz. Russel (*Chem. N.* **28**, (1874) 277; *J. B.* **1874**, 289). Siehe hierzu H. Pellet (*Compt. rend.* **77**, (1873) 112; *J. B.* **1873**, 291). — Wasserstoff wird durch Lösungen von Palladiumchlorid und von Platinchlorid schon in der Kälte unter Abscheidung von Metall langsam, aber vollständig oxydiert. Festes Palladochlorid ($PdCl_2$) wird schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von HCl schnell reduziert. Durch Leiten eines Gases, welches weniger als 0.1 % freien H enthält, über $PdCl_2$ und darauf in $AgNO_3$-Lösung erhält man eine deutliche Reaktion. F. C. Phillips (*Am. Chem. J.* **16**, (1894) 255; *C.-Bl.* **1894**, I. 946). — E. D. Campbell u. E. B. Hart (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 294; *C.-Bl.* **1896**, I. 1143) verwenden diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffs. — Wasserstoffgas wird durchaus nicht oxydiert durch Lösungen von $FeCl_3$, H_2PtCl_6, $K_3Fe(CN)_6$, HNO_3 (spez. Gew. 1.42), durch eine Mischung von konz. H_2SO_4 und konz. HNO_3 durch Königswasser im zerstreuten Tageslichte und durch H_2CrO_4 bei gewöhnlicher Temperatur. Dagegen wird es allmählich oxydiert durch $KMnO_4$ in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung. J. A. Wanklyn u. W. J. Cooper (*Phil. Mag.* [5] **30**, (1890) 431; *C.-Bl.* **1890**, II. 988). Ueber die Oxydation des Wasserstoffs durch Permanganat siehe ferner Victor Meyer u. v. Recklinghausen (*Ber.* **29**, (1896) 2549; *C.-Bl.* **1896**, II. 1081) und H. Hirtz u. Victor Meyer (*Ber.* **29**, (1896) 2828; *C.-Bl.* **1897**, I. 15), sowie die auf S. 70 angegebene Abhandlung.

2. *Verhalten gegen Metalloxyde.* — Schwarzes Palladiumoxydul (erhalten

durch Erhitzen des Nitrats) wird nach F. Wöhler (*Ann. Chem. Pharm.* **174**, (1874) 60; *J. B.* **1874**, 295) von Wasserstoff ohne Hilfe von Wärme momentan reduziert und zwar unter lebhafter Feuererscheinung. — Wasserstoff wird in der Kälte von Ag_2O absorbiert. Erhitzt man auf 100°, so wird die Reaktion beschleunigt, verläuft quantitativ und man kann sie dann benutzen, um Wasserstoff von anderen Gasen, sogar von freiem Sauerstoff zu trennen. Methan und Aethan werden von Ag_2O nicht absorbiert. A. Colson (*Compt. rend.* **130**, (1900) 330; *C.-Bl.* **1900**, I. 533).

Ueber die Reduktion von Metalloxyden im Wasserstoffstrom siehe Wright u. Luff (*J. Chem. Soc. London* **33**, (1878) 1, 504; *J. B.* **1878**, 232) und F. Glaser (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 1).

Der Gärungswasserstoff besitzt nach A. Fitz (*Ber.* **12**, (1879) 474; *J. B.* **1879**, 1013) annähernd dieselbe chemische Energie wie der aus Natriumamalgam entwickelte. Er verwandelt Invertzucker in Mannit, Indigblau in Indigweiß, reduziert Nitrate, nicht aber Sulfate, sowie Milchsäure zu Propionsäure.

c) *Allgemeines.* — *Ozonwasserstoff* oder *aktiven Wasserstoff* nannte Osann den aus einer frisch bereiteten Mischung von frisch destilliertem Nordhäuser Vitriolöl und Wasser elektrolytisch entwickelten Wasserstoff, welchem er eine stärkere Verbindungsfähigkeit und ein anderes Atomgewicht, 0.66, zuschreibt als dem gewöhnlichen Wasserstoff. Es reizt beim Einatmen zum Husten. Dieses elektrolytische Wasserstoffgas riecht schwach säuerlich und reduziert Silbersalze, insbesondere Ag_2SO_4 (welches 1.3 Volumprozente des Gases absorbiert) aus ihren Lösungen, bläut eine Mischung von Ferrisalz und $K_3Fe(CN)_6$, erleidet, mit verdünnter HNO_3 abgesperrt, in welche ein Platinblech eintaucht, allmählich eine Volumverminderung. Kohle, in geringerem Grade auch platiniertes Platin, welche als negative Elektrode in obiger Säuremischung gedient haben, reduzieren ebenfalls Silberlösung. Diese Wirkungen beruhen nicht auf einem Gehalt des Gases an AsH_3 oder H_2S oder der Kohle an Eisen. — Nach Osann besitzt Platin das Vermögen, gewöhnliches Wasserstoffgas aktiv zu machen, da feuchter Platinschwamm, in demselben bis zur Trockenheit erhitzt, Ag_2SO_4 reduziert. Feuchte Kohle tut dies bei gleicher Behandlung nicht. Durch den elektrischen Funken ist gewöhnlicher Wasserstoff nicht in Ozonwasserstoff umzuwandeln. Osann (*J. pr. Chem.* **58**, 385; **61**, 500; **66**, 102; **69**, 1; **71**, 355; **78**, 93; **81**, 20; **92**, 210; *Pogg.* **95**, 311; **97**, 327; **98**, 181; **106**, 326; *Chem. Centr.* **1858**, 679; **1859**, 372; *Würzb. naturw. Zeitschr.* **4**, 7, 19; *J. B.* **1853**, 316; **1854**, 287; **1855**, 292; **1856**, 273; **1857**, 82; **1858**, 64, 67; **1859**, 66; **1860**, 60; **1863**, 143; **1864**, 124). — Löwenthal (*J. pr. Chem.* **73**, 116) vermutet, daß die reduzierende Wirkung des angeblichen Ozonwasserstoffs auf einen Gehalt des angewandten Vitriolöls an SO_2 zurückzuführen sein möchte. — Magnus (*Pogg.* **104**, 555; *J. B.* **1858**, 66) konnte an elektrolytischem Wasserstoff keine reduzierende Wirkung auf Ag_2SO_4 bemerken; ebenso wenig an Kathoden von platiniertem Platin oder eisenfreier Kohle, wohl aber an einer solchen von gewöhnlicher eisenhaltiger Kohle, bei dieser auch nach dem Glühen in gewöhnlichem Wasserstoffgase.

Als „aktiver Wasserstoff" wurde von verschiedenen Forschern auch der im Palladium (oder überhaupt in Metallen) okkludierte Wasserstoff wegen seiner erhöhten Reaktionsfähigkeit bezeichnet. Siehe S. 85 oben u. Böttger (*Ber.* **6**, (1873) 1396; *J. B.* **1873**, 178). H. Kolbe u. M. Saytzeff (*J. pr. Chem.* [2] **4**, (1871) 418; **6**, (1872) 126; *J. B.* **1871**, 203; **1872**, 279) reduzierten durch Ueberleiten über Palladium im Wasserstoffstrom Benzoylchlorid zu Benzaldehyd und Benzylalkohol, Nitrobenzol zu Anilin. — St. Cooke (*Chem. N.* **58**, (1888) 103; *J. B.* **1888**, 462) beobachtete, daß bei Ggw. von feinverteiltem Platin, das auf einem Platinblech elektrolytisch niedergeschlagen war, konzentrierte HNO_3 durch H rasch, verdünnte langsamer reduziert wurde; erstere gibt fast ausschließlich HNO_2, letztere auch NH_3 und zwar um so mehr, je verdünnter sie ist. Nitrate werden gleichfalls durch den auf Platin okkludierten H rasch reduziert, ebenso die freien Halogene, unterchlorige Säure und $KClO_3$. Konzentrierte H_2SO_4 wird durch gewöhnlichen Wasserstoff nicht verändert, bei Ggw. von fein verteiltem Platin findet eine stetige, wenn auch langsame Kontraktion statt, und die Säure nimmt einen starken Geruch nach SO_2 an. $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Ferrisalze, Merkurisalze, $K_3Fe(CN)_6$ werden gleichfalls durch H bei Ggw. von Pt rasch reduziert. NO wird durch wenig okkludierten Wasserstoff zu N und N_2O reduziert; bei mehr Wasserstoff bildet sich NH_3O und NH_3. — Auch kolloidales Palladium hat die Eigenschaft, Wasserstoff zu aktivieren. Als C. Paal u. C. Amberger (*Ber.* **38**, (1905) 1406) in eine alkoholische Nitrobenzollösung bei Gegenwart kolloidalen Palladiums H einleiteten, war schon nach 15 Minuten Anilin nachweisbar.

Die verschiedenen Reduktionswirkungen, welche der sogenannte naszierende, oder der elektrolytische oder der im Palladium okkludierte

Wasserstoff hervorbringt, sind nicht auf substantiell verschiedene Modifikationen des Wasserstoffs zurückzuführen, sondern auf seinen jeweils verschiedenen Energieinhalt. D. TOMMASI (*Moniteur scient.* [3] 8, (1878) 829; *Ber.* **11**, (1878) 345; **12**, (1879) 1701; *Chem. N.* **41**, (1880) 1 u. 176; *Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **38**, (1882) 148; [3] **17**, (1897) 961; *The Journ. of Physical Chem.* **1**, (1896—97) 555; *J. B.* **1878**, 193, 195; **1879**, 187; **1880**. 238; **1882**, 218; *C.-Bl.* **1898**, I. 165; **1897**, II. 467). Siehe hierzu: T. L. PHIPSON (*Chem. N.* **40**, (1879) 184, 257; **41**, (1880) 208; *J. B.* **1879**, 187; **1880**, 238); J. THOMSEN (*Ber.* **12**, (1879) 2030; *J. B.* **1879**, 188); J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (*J. Chem. Soc. London* **33**, (1878) 306; **35**, (1879) 172; *J. B.* **1878**, 191; **1879**, 183); R. FRANCHOT (*The Journ. of Phys. Chem.* **1**, (1896–97) 75; *C.-Bl.* **1897**, I. 151).

G. BODLÄNDER („*Ueber langsame Verbrennung*", Sammlung chemischer und chem.-techn. Vorträge, Bd. III, Heft **11** u. **12**, S. 427—433, Stuttgart 1899) erklärt die erhöhte Wirksamkeit des in Metallen okkludierten oder gelösten Wasserstoffs durch die Fähigkeit der Metalle, als Lösungsmittel. Moleküle in Einzelatome zu spalten. Aus den Versuchen von HOITSEMA (s. S. 84) folgt nämlich, daß bei geringen Drucken der Wasserstoff in Form von Einzelatomen im Palladium gelöst ist, da sich bei niederen Drucken die vom Palladium gelöste Wasserstoffmenge nicht dem Drucke, sondern der Quadratwurzel daraus proportional ändert. (Bei höheren Drucken muß man jedoch annehmen, daß ein Teil des Wasserstoffs auch im Palladium in Form von Doppelatomen zugegen ist.) Auch die Aktivität des sog. naszierenden Wasserstoffs, der sich bei der Einwirkung unedler Metalle (Natrium, Zink, Eisen) auf Lösungen entwickelt bzw. bei Abwesenheit reduzierbarer Substanzen entwickeln würde, ist jener dissoziierenden Wirkung der Metalle zuzuschreiben. Wenn ein Metall sich löst und dabei die Wasserstoffionen in Atome überführt und als solche aus der Lösung verdrängt, lagern sich die Atome zunächst in oder auf dem Metall ab. Sie haben im Moment der Abscheidung dieselbe Konzentration wie die Ionen, also eine weitaus größere als die freien Atome im Gleichgewichtszustande. Sie sind ferner um den Energiebetrag reicher, den sie beim Uebergang in Moleküle entwickeln und können deshalb energischere Reduktionswirkungen ausüben.

Ueber die Aktivierung des Sauerstoffs durch naszierenden Wasserstoff s. die auf S. 26 dieses Bandes zitierten Abhandlungen HOPPE-SEYLER's u. MORITZ TRAUBE's.

IV. *Atomgewicht und Wertigkeit des Wasserstoffs.* — Aus den Bestimmungen MORLEY's über die quantitative Zusammensetzung des Wassers (*Z. physik. Chem.* **20**, (1896) 68, 242 und 417, s. diesen Bd. S. 13) berechneten PH. A. GUYE und E. MALLET (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1034) das auf O = 16 bezogene Atomgewicht des Wasserstoffs zu 1.00764. — Aus der Gleichung: $V_m (1 + a) (1 - b) = R + mT_c$, die aus der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung abgeleitet ist, berechnet GUYE (*Compt. rend.* **138**. (1904) 1213; *C.-Bl.* **1904**, II. 13) das Atomgewicht H = 1.00765. (In obiger Gleichung ist V_m das Volumen eines g-Moles bei 0° und 1 Atmosphäre, a und b haben die bekannte Bedeutung, R ist die Konstante der vollkommenen Gase (22410.4), T_c die kritische Temperatur in absoluter Zählung und m ein Faktor = 0.08473). — Siehe auch A. LEDUC (*Compt. rend.* **140**, (1905) 717; *C.-Bl.* **1905**, I. 1210) und diesen Bd. S. 12.

Das Molekulargewicht des gasförmigen Wasserstoffs ist 2.0153. — W. VAUBEL (*J. prakt. Chem.* [2] **57**, (1898) 337; **59**, (1899) 246) berechnet die Molekulargröße des flüssigen Wasserstoffs zu 5.2. — Ueber die Größe des Wasserstoffmoleküls s. J. H. JEANS (*Phil. Mag.* 8, (1904) 692; *C.-Bl.* **1905**, I. 134).

Einen Vorlesungsversuch zur Demonstration, daß das Wasserstoffmolekül mindestens aus 2 Atomen besteht: FRANCHIMONT (*Rec. Trav. Chim.* 1, (1882) 275; *J. B.* **1882**, 213).

Der Wasserstoff ist einwertig. Seine Wertigkeit ist die Einheit für die aller übrigen Elemente. Einen Vorschlag, den Wasserstoff als zweiwertig zu betrachten und somit die Wertigkeit aller übrigen Elemente zu verdoppeln, macht DE FORERAND (*Compt. rend.* **140**, (1905) 764; *C.-Bl.* **1905**, I. 1210).

V. *Physiologische Wirkung.* — Kleine in das Gas gebrachte Tiere sterben fast augenblicklich; beim Menschen erregt das Gas nach ein paar Zügen unangenehme Empfindungen auf der Brust und Verlust der Muskelkraft; mit Luft gemengt läßt es sich länger einatmen. SCHEELE. FONTANA. H. DAVY. Es wirkt nur negativ schädlich, indem, solange es eingeatmet wird, kein Sauerstoffgas in die Lunge gelangt. Die heftigen Zufälle, welche CARDANA (*Quart. J. of Sc.* **20**, 393) wahrnahm, möchten von Verunreinigungen des Gases abzuleiten sein. Siehe z. B. auch BERNHARD FISCHER (*C.-Bl.* **1903**, II. 1387). Auf Bakterien ist Wasserstoff so gut wie ohne Wirkung. FR. HATTON (*J. Chem. Soc. London* **39**, (1881) 247; *J. B.* **1881**, 1141).

VI. *Verwendung.* — Der (elektrolytische) Wasserstoff empfiehlt sich zur Verwendung für Lötzwecke, zur Ballonfüllung und in Verbindung mit Auerstrümpfen zur Beleuchtung. Er ist in bezug auf das Verhältnis zwischen Kraftverbrauch und Lichtstärke dem Acetylen und selbst dem NERNST-Lichte überlegen. Für die Gesundheit ist Wasserstoff als Leuchtquelle den anderen Gasarten vorzuziehen, da er kein Kohlendioxyd liefert, und bei Verbrennung im Auerbrenner für jede Stundenkerze nur 6.15, bei Verwendung von Sauerstoff statt Luft sogar nur 3.07 Kal. entwickelt, während Leuchtgas 13.7 Kal., Wassergas 15.5 Kal. abgeben. O. SCHMIDT (*Z. Elektrochem.* **7**, (1900—1901) 259). Siehe ferner unter Wassergas S. 74. — Wasserstoff eignet sich als thermometrische Substanz auch noch bei tiefen Temperaturen. L. CAILLETET u. E. COLARDEAU (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1489; *J. B.* **1888**, 303), DEWAR (*Sill. Am. J. Sci.* [4] **11**, (1901) 291; *C.-Bl.* **1901**, I. 1192). Siehe auch P. CHAPPUIS (*Arch. sc. phys. nat.* [3] **20**, (1888) 5, 153 u. 248) und CH. E. GUILLAUME (*Arch. sc. phys. nat.* [3] **20**, (1888) 396).

B. Flüssiger Wasserstoff.

1. *Darstellung.* — Der Wasserstoff galt wie der Sauerstoff (s. S. 8) lange Zeit als permanentes Gas; NATTERER (*Pogg.* **94**, 436; *J. B.* **1854**, 88) konnte ihn durch einen Druck von 2790 Atm. nicht zur Flüssigkeit verdichten. Die ersten Anzeichen von Verflüssigung erzielte L. CAILLETET (*Compt. rend.* **85**, (1877) 1270; *J. B.* **1877**, 69). Reiner Wasserstoff, gegen 280 Atm. zusammengedrückt und dann plötzlich ausgedehnt, bildete einen äußerst feinen Nebel, welcher in der ganzen Länge der Gassäule schwebte und rasch verschwand. Siehe hierzu auch BERTHELOT (*Compt. rend.* **85**, (1877) 1272), ferner CAILLETET (*Compt. rend.* **85**, (1877) 1217; *J. B.* **1877**, 68). Am 9. Januar 1878 hat R. PICTET (*Compt. rend.* **86**, (1878) 106; *J. B.* **1878**, 42) unter Anwendung von N_2O als Kühlmittel bei ungefähr -140^0 und einem Druck von 650 Atm. den Wasserstoff angeblich verflüssigt und durch Verdunsten erstarren lassen (?). Siehe auch *Ann. Chim. Phys.* [5] **13**, (1878) 145 (5. Kapitel). — S. v. WROBLEWSKI (*Compt. rend.* **98**, (1884) 149, 304, 982; *J. B.* **1884**, 197 und 321) hat den Wasserstoff verflüssigt, indem er ihn auf 100 Atm. komprimierte, durch sd. O abkühlte und ihn dann sich plötzlich ausdehnen ließ. Es zeigten sich hierbei im Rohre ähnliche Siedeerscheinungen, wie solche 1882 von CAILLETET (s. S. 8) am Sauerstoff beobachtet wurden. Dem entgegen hat K. OLSZEWSKI (*Compt. rend.* **98**, (1884) 365, 913; **99**, (1884) 133; *J. B.* **1884**, 199 und 322) unter den gleichen Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur keine Spur von Verflüssigung des H bemerkt, sondern erst bei Kühlung mit im Vakuum sd. O bei der

Ausdehnung des auf 190 Atm. zusammengedrückten Gases. Als OLSZEWSKI die mit H gefüllte Röhre mittels im Vakuum verdampfenden Stickstoffs auf — 213° abkühlte, und der Druck des H von 160 auf 40 Atm. sank, kondensierte sich der H zu einer farblosen Flüssigkeit, welche in der Röhre emporgeschleudert wurde und wieder an den Wänden herabfloß. Siehe ferner DEBRAY (*Compt. rend.* **98**, (1884) 149) und CAILLETET *Compt. rend.* **98**, (1884) 305; *J. B.* **1884**, 322). — Wird H einem Druck von 180 bis 180 Atm. ausgesetzt und durch im Vakuum verdampfenden N abgekühlt, so bildet er bei ungestümer Ausdehnung unter dem Atmosphärendruck einen leicht sichtbaren grauen Schaum, in welchem keine farblosen Tröpfchen zu erkennen sind, und welcher eine Temperatur von — 208° bis — 211° zeigt. WROBLEWSKI (*Compt. rend.* **100**, (1885) 979; *J. B.* **1885**, 61 und 143). Siehe ferner K. OLSZEWSKI (*Compt. rend.* **101**, (1885) 238; *J. B.* **1885**, 145; *Phil. Mag.* [5] **39**, (1895) 188; *C.-Bl.* **1895**, I. 584).

Nach J. DEWAR (*Chem. N.* **70**, (1894) 115; *C.-Bl.* **1894**, II. 725) bedeuten die im Vorhergehenden erwähnten Versuche k e i n e eigentliche Verflüssigung des Wasserstoffs. Da die kritische Temperatur desselben bei — 240° liegt (siehe unten), kann flüssiger N oder flüssige Luft, die nur Temperaturen bis zu — 200° erzeugen, nicht seine Verflüssigung herbeiführen. DEWAR versuchte deshalb reinen flüssigen Wasserstoff zu erhalten, indem er ein verflüssigtes Gemenge desselben mit 10 % N, das eine kritische Temperatur von — 200° hat, verdampfte. Als ein Gemisch von H mit 2—5 % Luft verflüssigt und dann verdampft wurde, blieb eine weiße feste Masse — feste Luft — zurück, und daneben eine klare leichte Flüssigkeit, die so flüchtig war, daß sie auf keine Weise gesammelt werden konnte. Ob diese Flüssigkeit reiner flüssiger H wer, konnte DEWAR nicht sicher entscheiden. In dem von ihm nach dem LINDE'schen Prinzip konstruierten Apparat zur Darstellung flüssiger Luft konnte er (*Chem. N.* **73**, (1896) 40; *C.-Bl.* **1896**, I. 530) den Wasserstoff nicht verflüssigen, als er ihn mit flüssiger Luft auf — 200° kühlte und unter 140 Atm. austreten ließ. Bei 200 Atm. entstand ein Spray von flüssigem Wasserstoff, der äußerst stark kühlend wirkte (siehe unter „fester Sauerstoff", diesen Bd. S. 11), aus dem sich aber keine Zusammenhängende Flüssigkeit abscheiden ließ. Mit einem in größeren Maßstabe ausgeführten Apparate gelang es DEWAR schließlich (*Proc. Chem. Soc.* **1897/98**, Nr. 195, 129; *C. Bl.* **1898**, II. 83 und 329), den Wasserstoff dadurch zu verflüssigen, daß das auf — 205° abgekühlte, unter 180 Atm. stehende Gas kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 10—15 Kubikfuß in der Minute aus einer dünnen Oeffnung in ein doppeltes, versilbertes Vakuumgefäß (siehe diesen Bd. S. 63) strömte. Aus diesem floß der Wasserstoff in ein zweites, doppelt isoliertes und von einem dritten Vakuumgefäß umgebenes Gefäß. Es gelang, zuerst 20, nachher 50 ccm flüssigen Wasserstoff zu erhalten, ehe die Röhren durch feste Luft verstopft waren. Die Ausbeute betrug etwa 1 % des angewandten Gases. — Einen Apparat, mit dem sich größere Mengen flüssigen Wasserstoffs erhalten lassen, beschreibt M. W. TRAVERS (*Phil. Mag.* [6] **1**, (1901) 411 und *Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 100). In der durch M. K. OLSZEWSKI verbesserten Form (*Anz. Akad. Wiss. (Krakau)* **1902**, 619; *C.-Bl.* **1903**, I. 543) soll dieser Apparat in 10 Minuten ca. 100 ccm flüssigen Wasserstoff liefern. Eine weitere Verbesserung dieses Apparates s. *Anz. Akad. Wiss. (Krakau)* **1903**, 241; *C.-Bl.* **1903**, III. 774.

2. *Eigenschaften des flüssigen Wasserstoffs.* — Der flüssige Wasserstoff ist eine klare, farblose Flüssigkeit mit einem scharfen Meniscus, ohne Absorptionsspektrum. Brechungsindex und Dispersion scheinen hoch zu sein. J. DEWAR (*Proc. Chem. Soc.* **1897/98**, Nr. 185, 128; *C.-Bl.* **1898**, II. 84). —

Oberflächenspannung = $^1/_{35}$ von der des Wassers. DEWAR (*Naturw. Rundsch.* **18**, (1903) 65, 81, 93; *C.-Bl.* **1903**, I. 619).

Kritische Temperatur und kritischer Druck.

Beobachter	Krit. Temp.	Krit. Druck	Bemerkungen
K. OLSZEWSKI (*Phil. Mag.* [5] **39**, (1895) 188)	unter — 220°	Atm. 20	
— (*Naturw. Rundsch.* **10**, (1895) 200)	— 233°	—	
— (*Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 202)	— 234.5°	20	Platinwiderstandsthermometer.
J. DEWAR (*Proc. Chem. Soc.* **1897/98** Nr. 196, 146; *J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 528)	— 223°	nicht höher als 15 Atm.	Platinwiderstandsthermometer.
— (*Compt. rend.* **129**, (1899) 451)	— 243° bis — 241°	—	

WROBLEWSKI (*Monatsh. Chem.* **9**, (1888) 1067; *J. B.* **1888**, 164) hatte für die kritische Temperatur — 240.4° und für den krit. Druck 13.3 Atm., L. NATANSON (*Z. physik. Chem.* **17**, (1895) 43 und 267; *C.-Bl.* **1895**, II. 150 und 335) für die krit. Temperatur — 232° vorausberechnet.

Siedepunkt (bei Atmosphärendruck).

Beobachter	Siedep.	Bemerkungen
K. OLSZEWSKI (*Naturw. Rundsch.* **10**, (1895) 200; *C.-Bl.* **1895**, I. 997)	— 243°	
— (*Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 202; *C.-Bl.* **1895**, II. 477)	— 243.5°	Platinwiderstandsthermometer.
J. DEWAR (*Proc. Chem. Soc.* **1897/98** Nr. 196, 146; *J. Chem. Soc.* (London) **73**, (1898) 528)	— 237° bis — 238.9°	Platinwiderstandsthermometer.
— (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 70; *C.-Bl.* **1899**, I. 916)	— 246°	Rhodium-Platinwiderstandsthermometer.
— (*Sill. Am. J. Sci.* [4] **11**, (1901) 291; *C.-Bl.* **1901**, I. 1192)	— 252.5°	Mittelwert, Wasserstoff- und Heliumthermometer.
TRAVERS u. JAQUEROD (*Chem. N.* **86**, (1902) 61; *C.-Bl.* **1902**, II. 678)	I. — 252.5° II. — 252,4°	I. Wasserstoff-, II. Heliumthermometer.

E. J. MILLS (*Chem. N.* **50**, (1884) 179; *J. B.* **1884**, 321) hatte (vermittels einer für die Siedepunkte der Paraffine gegebenen Gleichung) den Siedepunkt des Wasserstoffs bei Atmosphärendruck zu ungefähr — 215°, L. NATANSON (*Z. physik. Chem.* **17**, (1895) 43 und 267) zu — 244°, den Siedepunkt bei 1.5 mm Druck zu — 254.2° berechnet. — Ueber den Siedepunkt des Wasserstoffs unter vermindertem Druck s. DEWAR (*Proc. R. S.* (London) **64**, (1898) 227; *C.-Bl.* **1899**, I. 819).

Beziehungen zwischen Dampfdruck und Temperatur.

Nach M. W. TRAVERS u. A. JAQUEROD (*Chem. N.* **86**, (1902) 61—64; *C.-Bl.* **1902**, II. 678).

Dampfdruck in mm Hg	Absolute Temperatur		Dampfdruck in mm Hg	Absolute Temperatur	
	an der Wasserstoff-Skala	an der Helium-Skala		an der Wasserstoff-Skala	an der Helium-Skala
800	20.41°	20.60°	400	18.15°	18.35°
760	20.22°	20.41°	300	17.36°	17.57°
700	19.93°	20.12°	200	16.37°	16.58°
600	19.41°	19 61°	100	14.93°	15.13°
500	18.82°	19.03°	50	—	14.11°

Dichte. — Durch Messung des bei Verdunstung von 10 ccm flüssigen Wasserstoffs erhaltenen Gases bestimmte DEWAR (*Proc. Chem. Soc.* **1897/98**,

Nr. 196, 146; *J. Chem. Soc.* (London) **73**, (1898) 528) die Dichte des flüssigen Wasserstoffs beim Siedepunkte zu wenig höher als 0.07; die größte beobachtete Dichte betrug 0.086 (*Chem. N.* **84**, (1901) 293; *C.-Bl.* **1902**, I. 394) bei ungefähr 17° abs. Temperatur. Später (*Proc. R. S.* (London) **73**, (1904) 251; *C.-Bl.* **1904**, I. 1320) gibt Dewar für die Aenderung der Dichte mit der absoluten Temperatur (T) folgende Gleichung an: d = 0.04136 — 0.000247 T. Da der im Palladium okkludierte Wasserstoff (s. S. 84) die Dichte 0.62 besitzt, muß er sich in dem Metall in anderem Zustande befinden als im flüssigen Zustande. — L. Cailletet u. P. Hautefeuille (*Compt. rend.* **92**, (1881) 901, 1086; *J. B.* **1881**, 46) hatten die Dichte des flüssigen Wasserstoffs aus der beobachteten Dichte eines verflüssigten Gemenges von 1 Vol. H und 8 Vol. CO_2 berechnet zu:

Temperatur	Druck	Dichte des mit CO_2 verflüssigten Wasserstoffs
0°	275 Atm.	0.025
	300 „	0.026
—23°	275 „	0.032
	300 „	0.033

Das Molekularvolumen des flüssigen Wasserstoffs berechnet sich für 0° absol. Temp. zu 24.2. Dewar (*Chem. N.* **91**, (1905) 216; *C.-Bl.* **1905**, I. 1689). — Interessante Versuche über das Verhalten des flüssigen Wasserstoffs siehe bei Dewar (*Chem. N.* **84**, (1901) 281 und 293; *C.-Bl.* **1902**, I. 245 und 394).

3. *Verwendung.* — Kühlung mit flüssigem Wasserstoff empfiehlt Dewar zur Darstellung hoher Vakua (*Proc. R. S.* **64**, (1898) 231; *C.-Bl.* **1899**, I. 819).

C. Fester Wasserstoff.

Als Dewar (*Compt. rend.* **129**, (1899) 451; *C.-Bl.* **1899**, II. 747) ein flüssigen Wasserstoff enthaltendes Gefäß evakuierte, verwandelte sich die Flüssigkeit bei einem Druck von 30—40 mm plötzlich in eine weiße, wie fester Schaum aussehende Masse. Flüssiger Wasserstoff, der sich in einem geschlossenen Glasrohr in dieser Masse zur Kühlung befand, erstarrte zu durchsichtigem Eis, das an der Oberfläche schaumig war. Metallischen Charakter zeigt der feste Wasserstoff *nicht.* Siehe ferner Dewar (*Chem. N.* **84**, (1901) 281, 293; *C.-Bl.* **1902**, I. 245, 394). — Der *Schmelzpunkt* des Wasserstoffs (mit dem Heliumthermometer gemessen) ist 14.1° abs. Temp. Travers u. Jaquerod (*Chem. N.* **86**, (1902) 64; *C.-Bl.* **1902**, II. 678). — Die *Dichte* des festen Wasserstoffs beträgt bei —259.9° 0.0763. Dewar (*Proc. R. S.* (London) **73**, (1904) 251; *C.-Bl.* **1904**, I. 1320). — Siehe ferner M. W. Travers (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 224; *C.-Bl.* **1904**, I. 1192).

VERBINDUNGEN DES WASSERSTOFFS UND SAUERSTOFFS.

A. Wasser. H_2O.

Vorkommen. Dampfförmig in der Luft, flüssig und fest als Eis; als Bestandteil vieler Mineralien und künstlich hergestellter anorganischer und organischer Verbindungen.

I. *Bildung besonders aus Knallgas. — Bei der Oxydation von Wasserstoff oder Wasserstoffverbindungen durch Sauerstoff oder Sauerstoffverbindungen.* — Ferner bei Zersetzung von wasserstoffhaltigen Verbindungen durch Hitze. Ein Vol. O reicht hin, um zwei Vol. H in Wasser zu verwandeln. Das genaue Volumverhältnis, in dem sich H und O zu Wasser verbinden, berechnen

Ph. A. Guye u. Ed. Mallet (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1034; *C.-Bl.* **1904**, I. 1471) nach den Versuchen von Morley (*Z. physik. Chem.* **20**, (1896) 68, 242, 417) zu 2.00249. (Siehe auch die auf Seite 12 u. 13 zitierten Abhandlungen). Beide Gase lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur vermengen, ohne daß die Verbindung zu Wasser erfolgt. (*Knallgas.*) Diese bewirken bald rasch, bald langsam: 1. höhere Temperatur; 2. der elektrische Funke; 3. rasches Zusammendrücken; 4. Platin und andere feste Körper; 5. Berührung mit organischen Stoffen, die in langsamer Verbrennung begriffen sind; 6. Berührung mit Wasser (?); 7. Radiumstrahlen usw. — Die Anwesenheit von anderen Gasen und verschiedene andere Umstände beschleunigen bez. verlangsamen die Verbrennung des Knallgases.

1. *Entflammungstemperatur des Knallgases.* — Nicht nur die Flamme eines verbrennenden Körpers, sondern auch die Hitze eines rotglühenden Eisendrahtes oder von schwach glühender Kohle reicht hin, die rasche Verbindung zu veranlassen. — Mallard u. Le Chatelier (*Compt. rend.* **91** (1880) 825; *Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **39**, (1883) 2; *J. B.* **1880**, 138; **1883**, 151) haben mittels des Luftpyrometers folgende Entflammungstemperaturen bestimmt:

für ein Gemisch von						die Entflammungstemperatur zwischen
0.15 l	Sauerstoff	und	0.85 l	Wasserstoff		560° u. 570°
0.30 „	„	„	0.70 „	„		552° u. 569°
0.66 „	„	„	0.33 „	„		530° u. 532°
0.70 „	Luft	„	0.30 „	„		552° u. 553°
0.30 „	„	„	0.70 „	„		530° u. 570°
0.15 „	Sauerstoff	„	0.35 „	„	u. 0.50 l CO_2	562° u. 592°
0.21 „	„	„	0.49 „	„	u. 0.30 „ „	560° u. 595°

Die langsame Vereinigung der beiden Gase erfolgt schon bei erheblich niedrigeren Temperaturen. — Nach F. Freyer u. Victor Meyer (*Ber.* **25**, (1892) 622) liegt die Explosionstemp. des Knallgases beim langsamen, freien Durchströmen eines Glasgefäßes zwischen 650 und 730°. — A. Mitscherlich (*Ber.* **26**, (1893) 160 u. 399) fand den Entzündungspunkt bei 671°. Mit abnehmendem Druck sinkt er, und zwar für 1 mm Hg um 0.18°. Mit reinem und absolut trockenem Knallgas gefüllte Röhren können auf Rotglut erhitzt werden, ohne daß eine Vereinigung der beiden Gase eintritt; bei Einführung einer kleinen Menge destillierten Wassers in die trockenen Röhren erfolgt sofort Explosion. Gase, welche durch mehrtägige Berührung mit destilliertem P_2O_5 nur zum Teil getrocknet sind, verbinden sich nur langsam, so konnte in einem Falle durch 10 Minuten langes Erhitzen im Bunsenbrenner nur die Vereinigung von $^1/_3$ des Volums bewirkt werden. Es scheint daher, daß die Gegenwart von Wasser nicht der einzige maßgebende Faktor bei der Explosion der erhitzten Mischung ist. Auch höhere Temperaturen brachten keine Vereinigung zustande; es konnten Silberdrahtspiralen in der Mischung durch einen elektrischen Strom bis zum Schmelzen des Metalls erhitzt werden. H. B. Baker (*J. Chem. Soc. London* 81, (1902) 400; *C.-Bl.* **1902**, I. 741 (971).

2. *Wirkung des Induktionsfunkens auf Knallgas.* — Schon ein sehr kleiner elektrischer Funken bewirkt die Entzündung. Er leitet stets die Verbrennung nur an den Punkten des Gemenges ein, die er berührt; allein die durch die Verbrennung erzeugte Wärme erhitzt die benachbarten Teile des Gemenges und pflanzt die Verbrennung durch die ganze Masse fort. Ist jedoch das Knallgas mit fremden Gasen gemengt, welche abkühlend wirken, so bleibt die Verbindung auf die kleinen Mengen von Gas be-

schränkt, auf welche der el. Funke unmittelbar wirkt. Daher entzündet sich ein Vol. Knallgas nicht mehr durch den el. Funken, wenn es gemengt ist mit 1/2 Vol. C_2H_4, oder mit 5/6 Vol. $SiFl_4$, mit 1 Vol. CH_4, mit 2 Vol. H_2S oder HCl, mit 8 Vol. H, 9 Vol. O oder 11 Vol. N_2O, H. Davy; wenn es gemengt ist mit 5 Vol. O oder mit 4,7 Vol. Wasserstoff, Humboldt u. Gay-Lussac (*Gilb.* 20, 49); wenn ihm zugesetzt sind 1 1/2 Vol. CN oder 2 Vol. NH_3, oder 3 Vol. CO_2, oder 4 Vol. CO, oder 6 Vol. Stickstoff. W. Henry (*Ann. Phil.* 25, 426). Von den folgenden Zahlen bedeutet die erste diejenige Zahl von Vol., welche zu 1 Vol. Knallgas gefügt, die Verbrennung noch gestattet, und die zweite diejenige, welche die Verpuffung hindert: Schwefelwasserstoff 1/4 und 1/2; Acetylen 1/2 und 1; Ammoniak 1/2 und 1; Schwefeldioxyd 1 und 2; Kohlendioxyd 2 und 3; Kohlenoxyd oder HCl 3 und 4; Wasserstoff oder Stickstoffoxydul 7 und 9; Luft 10 und 12; Sauerstoff 12 und 14. Die Wärmeentziehung kann nicht die einzige Ursache für die Verhinderung der Verpuffung sein, da die hierfür nötigen Mengen der Gase, nicht ihrer spezifischen Wärme umgekehrt proportional sind. Turner (*Ed. Phil. J.* 12, 311). — Nach Regnault u. Reiset (*Ann. Pharm.* 59, 208) findet durch den el. Funken noch vollständige Verbrennung statt, wenn das Vol. des O mehr als 0.1 von dem des H beträgt. Der H verbrennt vollständig, wenn sein Vol. 0.12 von dem des O, gar nicht, wenn es nur 0.065 davon beträgt; zwischen diesen Grenzen findet unvollständige Verbindung statt. Stickstoff wirkt auf die Verbrennung des Knallgases wie überschüssiger Sauerstoff. In CO_2 verbrennt das Knallgas vollständig, wenn es wenigstens 0.37 vom Vol. des CO_2, in atmosphärischer Luft, wenn es wenigstens 0.17 von dem der Luft beträgt. — Die Entzündungstemperatur eines Gasgemisches ist je nach der Natur der vorhandenen, nicht an der chemischen Verbindung teilnehmenden Gase veränderlich. Ein Vol. Knallgas ist noch durch den el. Funken entzündlich, wenn es gemischt ist mit 2.82 Vol. CO_2, mit 3.37 Vol. H, mit 9.35 Vol. O; es entzündet sich nicht mehr (falls nicht die freie Ausdehnung bei der Entzündung verhindert oder seine Temperatur eine höhere geworden ist) mit 2.89 Vol. CO_2, 3.93 Vol. H, 10.68 Vol. O. Diese Verschiedenheit in der Wirksamkeit der beigemengten Gase ist nicht den Unterschieden in den spezifischen Wärmen der entzündeten und zu entzündenden Gasschichten zuzuschreiben, da dieselben nur unbedeutend sind, noch weniger dem Unterschiede in dem vereinigten Einflusse von Wärmeleitungsvermögen und Durchstrahlungsfähigkeit der Gase, da diese, wie ein Versuch ergab, zum Teil im entgegengesetzten Sinne wirken müßte. Es zeigte sich nämlich, daß Platindraht in CO_2 schon durch einen schwächeren galvanischen Strom ins Glühen geriet, als in O, (CO_2 ist ungleich weniger diatherman als Sauerstoff; Tyndall, Magnus). Man muß daher annehmen, daß auch die nicht an der chemischen Verbindung teilnehmenden Moleküle durch ihre Anziehungskräfte auf die übrigen einen Einfluß auf die Verbindungsfähigkeit derselben ausüben. Bunsen (*Gasom. Methoden*, 258). — Siehe ferner H. Herwig (*Pogg.* **148**, (1873) 44; *J. B.* **1873**, 130) und P. Schützenberger (*Compt. rend.* **86**, (1878) 598; *J. B.* 1878, 43).

3. *Wirkung vom Druck auf Knallgas.* Bei raschem Zusammenpressen von Knallgas in einer eisernen Röhre erfolgte die Verbindung unter Zerspringen der Röhre, Biot (*Gilb.* **20**, 99) [wohl nur infolge der durch Zusammendrücken erzeugten Hitze]. — Bei allmählich verstärktem Druck erfolgt bei mehr als 50 Atmosphären, Delaroche (*Schw.* **1**, 172), bei 150 Atmosphären Druck, Degen (*Pogg. Ann.* 38, 454), keine Vereinigung. — Siehe auch H. N. Warren (*Chem. N.* **67**, (1893) 195; *C.-Bl.* **1893**, I. 1005).

4. *Einwirkung von festen Körpern auf die Knallgasmischung.* — a) *Platindraht, -blech etc.* — Spiralförmig gewundener Platindraht, auf die Oeffnung einer Glasröhre, aus welcher Wasserstoffgas ausströmt, gesetzt und gelinde

erhitzt, erglüht und bewirkt dann rasche Verbrennung des Wasserstoffgases. Platinblech wirkt ebenso. H. Davy. — Feiner, spiralförmig gewundener Platindraht veranlaßt schon bei 50 bis 51° die Entzündung von Knallgas. Erman. — Platindrath wirkt im frischen Zustande erst bei 300° wasserbildend, nach öfterem Glühen schon bei 50 bis 60°; nach dem Eintauchen in HNO_3 und Trocknen bei 200°, in geringerem Maße auch nach dem Behandeln mit H_2SO_4 oder HCl wirkt er schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird glühend, wenn ein hinreichend starker Strom von mit Luft gemengtem Wasserstoff darauf geleitet wird. Frisch bereitete Platinfeile von mittlerer Feinheit wird in Knallgas unter Bildung von Wasser heiß, ohne zu erglühen. Frisch bereitete, zu einem Propfen zusammengedrückte Platinfolie veranlaßt bei gewöhnlicher Temperatur Verpuffung. Durch Eintauchen in Quecksilber, durch einen raschen Strom trockner Luft oder von trocknem O, H oder CO_2, durch mehrstündiges Aufbewahren an freier Luft oder längeres in verschlossenen Gefäßen verliert das Platin die Eigenschaft, Knallgas zu entzünden, erlangt sie aber durch Glühen und Erkaltenlassen oder durch Behandeln mit HNO_3 oder HCl wieder. Dulong u. Thénard.

Die Oberfläche des Platins muß vollständig rein sein, wenn es die Verbindung des Knallgases bewirken soll. Die geringsten Unreinlichkeiten, wie der aus der Luft sich absetzende Staub usw. beeinträchtigen oder vernichten diese Eigenschaft. — Geeignete Methoden, Platinplatten hinlänglich rein zu erhalten, sind 1. sie als Anode in verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, wäßriger Oxalsäure, Wein-, Zitronen-, Essigsäure, einer Lsg. von Kaliumphosphat, -chlorat, oder -nitrat, der Sulfate des Na oder Cu zu benutzen (weniger wirksam sind HCl, K_2CO_3, Na_2CO_3; unwirksam ist KOH) und sie dann mit W. zu waschen, mit Leinwand oder Papier abzutrocknen, nochmals zu waschen und wieder zu trocknen. 2. Schmelzen mit KOH, $Na_2B_4O_7$ oder Na_2CO_3, Waschen mit W., kurzes Eintauchen in heiße konz. H_2SO_4 und viertelstündiges Waschen in reinem W. 3. Auch bloßes Erhitzen in konz. H_2SO_4 oder HNO_3 und Waschen mit W. ist genügend. 4. Mechanische Reinigung durch Reiben mit Smirgel und verd. H_2SO_4 oder wss. KOH mittels eines Korkes. 5. Unter Umständen, je nach der Art der Unreinlichkeit, kann auch Kochen mit KOH oder mit verd. Säure wirksam sein. — Die so präparierten Platten bewahren ihr Entzündungsvermögen an der Luft höchstens 12 Stunden, in zugeschmolzenen Glasröhren über 8 Tage lang; unter reinem W. aufbewahrt wirkten sie noch nach 53 Tagen, während sie, wenn das Wasser in Holzgefäßen stand, schon nach 40 Stunden unwirksam wurden. Faraday.

Platinschwamm, durch gelindes Glühen von $(NH_4)_2PtCl_6$ erhalten, veranlaßt bei gewöhnlicher Temperatur erst die langsame, dann, wenn er ins Glühen gekommen ist, die rasche Verbrennung des mit Sauerstoff oder Luft gemengten Wasserstoffes. Das Erglühen erfolgt nahe bei 0° langsamer als in höherer Temperatur. Auch wenn das Gasgemenge neben Wasserstoff nur höchst wenig Sauerstoff oder neben Sauerstoff nur höchst wenig Wasserstoff enthält, erfolgt so lange langsame Wasserbildung, bis das in kleinerer Menge vorhandene Gas völlig zu Wasser geworden ist.

Der Platinschwamm verliert seine Zündkraft an der freien Luft in einigen Stunden bis Tagen; doch reicht dann meist noch die Wärme der Hand hin, die Entzündung des Wasserstoffs zu veranlassen. Durch Glühen und Erkaltenlassen wird er wieder aktiv. Selbst mit W. oder Alkohol befeuchteter Platinschwamm veranlaßt in Knallgas langsame Wasserbildung. Döbereiner. — Zu heftig geglühter Platinschwamm bewirkt nicht mehr Entzündung, sondern nur langsame Verbrennung. Der Platinschwamm verliert seine Zündkraft an der Luft langsamer als Platindraht oder -feile; er verliert sie schneller in feuchter Luft als in trockener, während Befeuchten mit W. oder Durchleiten von Wasserdampf sie nicht merklich schwächt. Befeuchten mit HNO_3 und Trocknen bei 200° stellt die Kraft wieder her. Dulong u. Thénard.

Ammoniak hebt die Zündkraft auf, schon 1 Tropfen wäßriges Ammoniak, im Zimmer verdunstend. Böttger. Verdampfende HNO_3 oder Cl stellen die durch Ammoniak aufgehobene Zündkraft wieder her und der Schwamm entwickelt, bevor er die Entzündung des mit Luft gemengten Wasserstoffgases veranlaßt, Dämpfe des entsprechenden Ammoniumsalzes. Auch H_2S, ferner dampfförmiges $(NH_4)_2S$, besonders aber CS_2-Dampf heben die Zündkraft auf; eine bei weitem noch nicht bis zum Glühen gehende Erhitzung stellt sie wieder her. Schweigger (*Schw.* **63**, 375).

Platinschwamm allein, d. h. ohne die Mitwirkung von Wasser oder gelösten Elektrolyten, ist nicht imstande, die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur herbeizuführen; auch scheint die Vereinigung dieser Gase — wenn nicht sorgfältig getrocknet — durch Licht beeinflußt zu werden. W. French (*Chem. N.* **81**, (1900) 292; *C.-Bl.* **1900**, II. 162).

Platin-Papierasche. Die Asche von dreimal mit einer Lsg. von $(NH_4)_2PtCl_6$ getränktem Fließpapier entzündet mit Luft gemengten Wasserstoff noch rascher als Platinschwamm. Pleischl. Sie zeigt ihre Wirksamkeit bis nahe zu —20°. Delarive u. Marcet (*Ann. Chim. Phys.* **39**, 328).

In Blättchen reduziertes Platin, durch Erhitzen von H_2PtCl_6 mit Natriumtartrat erhalten, ist ebenfalls sehr wirksam. Döbereiner (*Schw.* **47**, 133).

Platinmohr oder *Platinschwarz* entflammt augenblicklich mit Luft gemengten Wasserstoff, geht jedoch durch das hierbei eintretende Glühen in einen dem Platinschwamm ähnlichen Zustand über. Frisch bereitet zieht er begierig viel O an, so daß er, über Quecksilber in reinen H gebracht, beträchtliche Mengen davon in W. verwandeln kann. Döbereiner (*J. pr. Chem.* **1**, 114. — *Ann. Pharm.* **14**, 10). — W. Henry (*Phil. Mag. J.* **6**, 364). — NH_3 benimmt dem Mohr augenblicklich die Zündkraft; schwaches Erwärmen oder Anhauchen mit HCl stellt sie wieder her. In verd. HCl bildet er infolge seines Gehalts an verdichtetem O Chloride des Platins. Döbereiner (*Ann. Pharm.* **1**, 29).

Platinmohr, der nicht von Sauerstoff befreit worden ist, bewirkt auch noch bei der Temperatur der flüssigen Luft (ca. —190°) die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff. A. de Hemptinne (*Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **36**, (1898) 155; *C.-Bl.* **1898**, II. 884).

b) *Iridium.* — Schwammiges, durch Glühen von $(NH_4)_2IrCl_6$ erhalten, erhitzt sich stark in Knallgas und erzeugt Wasser, ohne Verpuffung. Dulong u. Thénard. Es besitzt stärkere Zündkraft als Platinschwamm und verliert sie nicht so leicht an der Luft, aber durch NH_3. *Iridiummohr* entflammt rasch die Knallluft. Döbereiner (*Schw.* **63**, 465).

c) *Osmiumschwamm* veranlaßt bei 40 bis 50°, *Rhodiumschwamm* bei 240° die Wasserbildung. Dulong u. Thénard.

d) *Palladium* als Blech und Draht verhält sich wie Platin. H. Davy. Blech und Feile verhalten sich wie die von Platin; der Palladiumschwamm entzündet Knallgas bei gewöhnlicher Temperatur. Dulong u. Thénard. — Pulvriges Palladium, durch Glühen von $Pd(CN)_2$ erhalten, bewirkt die Verpuffung von mit Luft gemengtem Wasserstoffgas schwieriger als Platinschwamm. Pleischl. — Palladiumpapierasche wirkt fast so kräftig wie Platinpapierasche und verliert die Kraft nicht bei längerem Aussetzen an die Luft. Delarive u. Marcet.

e) *Rhodium* besitzt wie Platinschwamm die Fähigkeit, Wasserstoff und Sauerstoff unter Bildung von Wasser zu kondensieren. L. Quenessen (*Compt. rend.* **139**, (1904) 795; *C.-Bl.* **1905**, I. 76).

f) *Gold* in feinen Blechen wirkt bei 260° auf Knallgas, in dickeren bei 280°, durch Zink gefälltes und bei niederer Temperatur getrocknetes Goldpulver wirkt bei 120°, nach dem Glühen schon bei 55°. Dulong u. Thénard. Goldpapierasche wirkt bei 50°. Delarive u. Marcet.

g) *Silberblech* wirkt etwas unter dem Siedepunkte des Quecksilbers, durch Zink pulvrig gefälltes und geglühtes Silber bei 150°, Dulong u. Thénard, Silberpapierasche bei 120 bis 150°. Delarive u. Marcet.

h) *Kupfer und andere Metalle.* — Durch Wasserstoff aus Oxyd reduziertes Cu in einem Strom von Knallgas auf 264° erhitzt, bewirkt keine Wasserbildung, sondern oxydiert sich nur; bei einer höheren Temperatur kommt es ins Glühen, da es fortwährend den aufgenommenen Sauerstoff an den Wasserstoff abgibt und wieder frischen aufnimmt, und das Glühen dauert dann noch fort, wenn man aufhört, von außen zu erhitzen. Palladiniertes CuO leitet die Verbrennung des Wasserstoffs bei 80 bis 85° ein. E. D. Campbell (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 681; *C.-Bl.* **1896**, I. 19). — *Nickel* und *Kobalt* verhalten sich dem Cu ähnlich. Kobalt und Nickel in Masse wirken bei 300°. Dulong u. Thénard. — Auch aus seinem Oxyd durch Wasserstoff reduziertes *Eisen* bewirkt bei der Temperatur, bei welcher sein Oxyd durch Wasserstoff zersetzt wird, rasch die Entzündung. — Durch Wasserstoff reduziertes *Blei* ist ohne Wirkung. — Drehspäne von Kupfer oder Eisen, Zinkfolie und Holzkohle wirken auf das Knallgas erst nahe bei dem Siedepunkte des Quecksilbers. W. Ch. Henry. — Ein durch Fällung bereitetes Gemenge von Fe_2O_3 und CuO, erwärmt in einem Strom Wasserstoffgas gehalten, wird darin glühend und bleibt glühend wie Platinschwamm. Mahla (*Ann. Pharm.* **81**, 255; *J. B.* **1852**, 340). — *Quecksilber*, fast bis zum Sieden erhitzt, scheint keine Wasserbildung zu veranlassen. Dulong u. Thénard. —

i) *Kohle, Bimsstein, Porzellan, Bergkristall* und *Glas* (vgl. S. 16, Grotthuss) usw. wirken noch unter 350°; die Wirkung des *Flussspats* ist sehr schwach. Eckige Glasstücke erzeugen in einer gegebenen Zeit noch einmal soviel Wasser wie eine abgerundete Oberfläche.

A. Gautier u. H. Hélier (*Compt. rend.* **122**, (1896) 566; *C.-Bl.* **1896**, I. 948) leiteten trockenes Knallgas durch ein mit glasierten Porzellanstäben gefülltes, glasiertes und erwärmtes Porzellanrohr und beobachteten die bei verhältnismäßig niederen Temperaturen gebildeten Wassermengen. Bei Temperaturen zwischen 288 und 312° betrug die Menge des in einer Sekunde gebildeten Wassers etwa 0.1 %, und dieselbe steigt zunächst nahezu proportional der Erwärmungsdauer, bis diese 13 Sekunden beträgt. Von da an nimmt die Menge des gebildeten Wassers schneller zu als die Zeit der Erwärmung; sie erreicht bei einer 17 Sekunden dauernden Erwärmung 3.8 % des angewandten Knallgases, und behält diesen Wert konstant, auch wenn die Erwärmungsdauer bis auf 187.4 Sekunden steigt. — Berthelot (*Compt. rend.* **125**, (1897) 271; *Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 30; *C.-Bl.* **1897**, II. 609; **1898**, I. 366) erhitzte Knallgas in geschlossenen Glasgefäßen teils für sich, teils in Gegenwart von sauren oder alkalischen wasserentziehenden Substanzen. Bei den Versuchen ohne wasserentziehende Mittel schritt die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff langsam mit der Zeit vor, ohne daß die Reaktion sich gegen eine bestimmte Grenze zu erstrecken schien. Saure wasserentziehende Mittel (HCl, BFl_3, SO_2, H_2SO_4, P_2O_5) schienen keinen bestimmenden Einfluß auf die Wasserbildung zu haben; sie wirkten höchstens dadurch, daß sie die Gefäßwandungen modifizierten. Bei Anwendung von wasserfreiem Baryt oder geschmolzenem KOH wird zunächst (bei ca. 250°) der Sauerstoff teilweise unter Superoxydbildung absorbiert und das entstehende Superoxyd leitet die Wasserbildung ein. Ueber die Rolle der Gefäßwandungen bei der Reaktion siehe das Original.

Einfluss von anderen Gasen auf die Entzündung des Knallgasgemenges durch feste Körper. — Fremdartige Gase, dem Knallgas beigemengt, erschweren oder verhindern die Wirkung des Platins und der übrigen genannten Metalle. — Wenig oder gar nicht hinderlich sind H, O, N_2O, Luft, Turner, W. Henry; CH_4, welches, wenn die Menge des Knallgases nicht mehr als das 5-fache davon beträgt, an der Verbrennung nicht Teil nimmt, W. Henry; auch CO_2, nach Turner u. Faraday, während nach W. Henry 3 Vol. desselben auf 1 V. Knallgas die Vereinigung hemmen. — HCl wirkt nur in sehr großen Mengen etwas hinderlich. W. Henry. Turner. — 10 Vol. NH_3 auf 1 Vol. Knallgas verhindern die Wirkung des Platinschwamms nach W. Henry nicht, aber nach Turner schon 1/3 V. in der Kälte, nicht in der Wärme. — CO schwächt schon in mäßiger Menge die Einwirkung, Turner, Faraday; es verlangsamt zwar die Wirkung, verbindet sich aber vorzugsweise mit dem Sauerstoff, bei gleichen Mengen Knallgas und CO mit 5/6 desselben, W. Henry; die Erschwerung der Wirkung beruht vielleicht darauf, daß es sich leichter mit O verbindet, bei gleichen Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff in 8- bis 10-facher Menge wie letzterer. W. Ch. Henry. — Schweflige Säure, Turner, Schwefelwasserstoff, Turner, Faraday, Phosphorwasserstoff, Schwefelkohlenstoffdampf, Faraday, heben schon in geringer Menge die Wirkung auf. — Aethylen verhindert, wenn es die 1½ fache Menge, W. Henry, schon wenn es 1/43 des Knallgases beträgt, die Verdichtung desselben, nach Graham (*N. Quart. J. of Sc.* 6, 354), jedoch nur, wenn es unrein, nicht, wenn es mit KOH gewaschen ist; es nimmt nicht Teil an der Verbrennung. Nach W. Ch. Henry erfolgt durch Platinschwamm noch Verdichtung bei 3, durch Liebig's Platinmohr noch bei 20 V. Aethylen auf 1 V. Knallgas, wobei wenig oder kein CO_2 gebildet wird. — Der Dampf von Aether, Steinöl und anderen flüchtigen Oelen hemmt die Wirkung des Platinschwamms nicht. Graham.

Läßt man Wasserstoff mit verschiedenen Gasen gemengt in der Luft auf Platinschwamm strömen, so bringt ein Gemenge von 1 V. Wasserstoff und 6 V. Kohlendioxyd, obgleich nicht entzündbar an der Lichtflamme, den Schwamm zum Erglühen, ebenso 1 V. Stickstoff und 1 V. Wasserstoff. Ebenso Wasserstoff beladen mit dem Dampf von Aether oder von dem flüchtigen Oele des Oelgases, nicht aber ein Gemenge von 3 V. Wasserstoff und 1 V. CO oder Aethylen. Durch Zersetzung des Wassers mittels glühenden Eisens erhaltenes Wasserstoffgas wird, selbst wenn es 7 Tage über Wasser gestanden und allen üblen Geruch verloren hat, nicht von Platinschwamm oder präpariertem Platinblech verändert, selbst nicht, wenn 1 Volum desselben mit 3 V. gewöhnlichem Wasserstoff und 2 V. Sauerstoffgas gemischt ist. Faraday (*Pogg.* **33**, 149). — Das durch glühendes Eisen dargestellte Wasserstoffgas bringt Platinschwamm ebenfalls zum Erglühen. Baudrimont (*Compt. rend.* **41**, 177; *J. B.* **1855** 292).

Die Gegenwart von CO in Gemischen von Wasserstoff und Sauerstoff schwächt die Wirksamkeit des Platins ab. Je stärker der Gehalt an CO ist, desto langsamer gelangt der vorhandene Sauerstoff zur Tätigkeit, welcher zuerst vorwiegend das CO zu CO_2 oxydiert. Das Mengenverhältnis der beiden Gase, welche oxydiert werden, ändert sich nicht stetig, sondern sprungweise, und zwar so, daß die in bestimmten Zeiträumen entstandenen Mengen Wasser und CO_2 in einfachen molekularen Verhältnissen zueinander stehen; siehe BUNSEN (*J. B.* **1853**, 306; **1867**, 42). Der im Platin chemisch gebundene Sauerstoff (im Oxydul oder Oxyd) wirkt absolut anders als der freie, durch Platin aktiv gewordene Sauerstoff. E. v. MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, (1874) 273; **13**, (1876) 121; **14**, (1876) 124; *J. B.* **1874**, 49; **1876**, 10 und 12). — Nach Versuchen von W. HEMPEL (*Ber.* **12**, (1879) 1006; *J. B.* **1879**, 27) verbrennt aus Gemischen von Wasserstoff, Sumpfgas und Luft, auch wenn der Sauerstoff im Ueberschuß vorhanden ist, bei gewöhnlicher Temp. und bei äußeren Temperaturen von 100° beim Ueberleiten über Palladium nur der Wasserstoff; das Sumpfgas bleibt vollständig unangegriffen, wenn man das Palladium bei der Reaktion sich nicht zu sehr erwärmen läßt. — Bei Gegenwart von Palladiumschwarz verbrennt Wasserstoff in Stickoxydul genau nach $H_2 + N_2O = H_2O + N_2$, welches auch die Menge Stickoxydul ist, mit der es vermischt ist. CL. MONTEMARTINI (*Atti R. Accad. Lincei Rdct.* [4] **7**, (1891) 219; *C.-Bl.* **1892**, I. 148).

Ansichten über die Wirkung der Kontaktsubstanzen. — Aeltere Erklärungsweisen für die Wirkung des Platins und anderer Metalle auf Knallgas sind die folgenden: 1. Nach DELARIVE bedeckt sich das Platin an der Luft oder in Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer sehr dünnen Schicht von Oxyd; der auf diese wirkende H reduziert ebenfalls schon in der Kälte unter Wasserbildung. Wirken aber O und H gleichzeitig auf das Platin, so erfolgen, indem einzelne Stellen abwechselnd bald mit Sauerstoff, bald mit Wasserstoff in Berührung kommen, fortwährend Oxydationen und Reduktionen. Das Platin ist daher der Ueberträger des Sauerstoffs auf den Wasserstoff, welche für sich, wegen ihres Gaszustandes, bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander wirken. Die mit dieser Uebertragung verknüpfte Temperaturerhöhung beschleunigt die abwechselnde Oxydation und Reduktion des Platins und damit steigt endlich die Temperatur bis zur Glühhitze, welche die unmittelbare Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff einleitet. — Zur Stütze dieser Ansicht führt DELARIVE folgendes an: Platinelektroden, durch welche der Strom abwechselnd in umgekehrter Richtung geht, bedecken sich infolge der wechselnden Oxydation und Reduktion mit feinem Platinstaub; ebenso Platindraht, welcher lange Zeit durch in Luft dagegen ausströmenden H im Glühen erhalten bleibt, noch rascher bei der Lampe ohne Flamme. — Mit Vergrößerung der Oberfläche nimmt wegen verstärkter Möglichkeit der Oxydation die Wirksamkeit des Platins zu; deshalb wirkt Platinschwamm stärker als Platinblech und noch stärker Platinmohr, für welchen DÖBEREINER durch dessen Verhalten gegen H und HCl (vgl. S. 98) eine reichliche Sauerstoffabsorption nachgewiesen hat. Nach FARADAY präpariertes Platinblech absorbiert nach DELARIVE nur Sauerstoff, keinen Wasserstoff; dieser Sauerstoff soll nicht dem Platin lose anhängen, sondern damit zu einem Oxyd verbunden sein, da er sich nicht durch gelindes Reiben mit Leinwand, sondern nur durch stärkeres oder durch Kochen mit einer das Oxyd lösenden Säure entfernen lasse. Die Angaben MATTEUCCI's und W. CH. HENRY's, daß Platinblech oder -schwamm umgekehrt etwas Wasserstoff aber keinen Sauerstoff absorbiere, erklärt er dahin, daß nicht Absorption des Wasserstoffs sondern Verdichtung desselben durch Wasserbildung infolge von vorgängiger Oxydation des Platins stattfinde, was indessen nach den Beobachtungen GRAHAM's (S. 81) nicht mehr statthaft ist. — Daß DELARIVE's Erklärung nicht auf die nichtmetallischen Körper paßt, fällt weniger ins Gewicht, da diese erst über 300° wirken, wobei wahrscheinlich die Temperaturerhöhung allein hinreichend ist, die Verbindung zu vermitteln. GMELIN. — 2. GRAHAM hält es für unzweifelhaft, daß die Fähigkeit des Platins, Wasserstoff zu entzünden, auf der Einschließung des letztern beruhe, wobei er vielleicht „polarisiert" werde und dadurch eine stärkere Verwandtschaft zum Sauerstoff erhalte. [Der Umstand, daß das Palladium, trotz seines mehrhundertfach größeren Einschließungsvermögens, nicht stärker oxydierend auf den Wasserstoff wirkt als Platin, sondern im Gegenteil etwas schwächer, so wie, daß es, mit Wasserstoff beladen, denselben an der Luft nicht immer, sondern nur bisweilen durch Wasserbildung verliert, spricht einigermaßen gegen die Annahme, daß die Einschließung des Wasserstoffs durch Metalle die einzige Ursache der Entzündungsfähigkeit sei. RITTER.] — 3. Das Platin verdichtet vermöge starker Adhäsion Wasserstoffgas

und Sauerstoffgas auf seiner Oberfläche und in diesem verdichteten Zustande sind sie fähig sich zu verbinden. FARADAY u. A. — 4. Das Platin verdichtet auf sich das brennbare Gas in Gestalt einer Hülle, und letzteres ist in diesem verdichteten Zustande fähig, sich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Sauerstoff zu verbinden. FUSINIARI (*Giorn. di Fisica* **1825**, 8, 259). — 5. DULONG u. THÉNARD finden eine Art Zusammenhang und Gegensatz zwischen dem Vermögen der Metalle, die Verbindung einzuleiten und dem, im glühenden Zustande das Ammoniak zu zersetzen. Dem Platin, welches ersteres Vermögen am stärksten besitzt, kommt letzteres am wenigsten zu, und das Eisen zeigt erstere Wirkung am schwächsten, letztere am stärksten. — 6. DÖBEREINER u. SCHWEIGGER suchen die Erscheinung auf verschiedene Weise aus elektrischen Verhältnissen zu erklären. — 7. OSANN nimmt an, daß Sauerstoff und Wasserstoff polarisiert, in Ozon und Ozonwasserstoff verwandelt werden und dadurch die Fähigkeit erlangen, sich zu verbinden.

A. BERLINER (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] 35, (1888) 791; *J. B.* **1888**, 42) untersuchte eingehend die katalytische Wirkung der Metalle auf Knallgas. Die Anfangstemperatur der Wirkung liegt für Platinschwamm unterhalb der Zimmertemperatur, für Platin in Blechform und für platiniertes Platinblech bei 180 bis 190°, für Palladiumblech bei ca. 175°, für fein zerteiltes Silber bei 265°, für Eisen (ferrum limatum) bei ca. 270°, für Kohle bei ca. 275°, für Kupfer bei ca. 280°; Zink und Aluminium zeigten keine katalytische Wirkung, selbst nicht bei 350° (Zn) resp. 440° (Al), ebensowenig Glaspulver. Die Wirkung ist eine um so größere, in je feiner zerteiltem Zustande sich die Stoffe befinden, indes wird die Katalyse nicht lediglich durch die Oberfläche bestimmt, sondern durch das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen, resp. durch die Masse des Metalles, da, je geringer diese ist, um so weniger Wärme (die ja die Katalyse begünstigt) abgeleitet wird. Ein dünnes Blech kann demzufolge stärker katalytisch wirken, als ein dicker Draht von gleicher Oberfläche. Die katalysierende Kraft der Metalle ist bedingt durch ihre Okklusionsfähigkeit für Wasserstoff. Durch ein Palladiumblech, das am stärksten okkludierend wirkt (s. S. 81), wurden in 30 Minuten 19 ccm Knallgas, durch ein Platinblech von den gleichen Dimensionen in der gleichen Zeit nur 4 ccm Knallgas zu Wasser verbunden. Zink und Aluminium okkludieren keine merklichen Mengen Wasserstoff und zeigen dementsprechend auch keine katalytische Wirkung.

5. *Einfluss organischer Substanzen auf die Umsetzung des Knallgasgemisches.* — Wie bereits (I, 17 oben) angegeben, übertragen verschiedene in Selbstzersetzung begriffene organische Stoffe den Oxydationsprozeß auf andere für sich allein unter gleichen Umständen nicht oxydierbare. Die Oxydation des Wasserstoffs bewirken die dort genannten Stoffe (Erbsen, Dammerde u. a.) nur unter folgenden Umständen: Unmittelbar mit dem Knallgas in Berührung, lassen sie das Wasserstoffgas unverändert, und verwandeln nur einen Teil des Sauerstoffs in Kohlendioxyd. Befinden sich dagegen diese Stoffe unter einer Wasserschicht, über welcher das Knallgas steht, oder werden sie in feuchte Leinwand oder Gaze eingebunden in das Gas gehängt, so veranlassen sie bei etwa 22°, während sie gleichzeitig einen Teil des Sauerstoffs zur Kohlendioxydbildung verwenden, langsame Verdichtung des Knallgases. Fäulniswidrige Mittel, z. B. Kochsalzlösung verhindern die Wirkung. Hinsichtlich des Einflusses gasiger Beimengungen zum Knallgas auf den Gang der Verbindung finden ähnliche Verhältnisse statt wie beim Platinschwamm. SAUSSURE (*N. Bibl. univ.* **13**, 380; *J. pr. Chem.* **14**, 152), s. auch BECHI (*Compt. rend.* **52**, 852).

6. *Einfluss des Wassers auf die Umsetzung des Knallgasgemisches.* — Nach HOOKE u. ORKNEY (*Gilb.* **20**, 143) und N. W. FISCHER (*Scher. Ann.* **3**, 123) veranlaßt Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur mit Knallgas in Berührung, innerhalb mehrerer Monate dessen Verwandlung in Wasser. Nach DE MARTY nimmt mit Sauerstoff gesättigtes Wasser mehr Wasserstoff, mit Wasserstoff gesättigtes mehr Sauerstoff auf als reines. — SAUSSURE (*Gilb.* **47**, 180) konnte keine Verminderung des Knallgases durch Berührung mit Wasser wahrnehmen, nachdem letzteres sich einmal damit gesättigt hatte. — Auch L. RICCIARDI (*Gazz. Chim. Ital.* **14**, (1884) 20; *J. B.* **1884**, 331) konnte die von O. SILVESTRI (*Giornale del Gabinetto Letterario dell' Academia Gioenia* **1868**; *Nuova Serie* 5, 1, *dispensa* 1 u. 2, p. 51) beobachtete, im Dunkeln und bei Gegenwart von Wasser vor sich gehende freiwillige Verbindung der Bestandteile des elektrolytisch entwickelten Knallgases nicht bestätigen.

7. *Wirkung von Radiumstrahlen usw. auf Knallgas.* — B. DAVIS u. C. W. EDWARDS (*J. Soc. Chem. Ind.* **24**, (1905) 266; *C.-Bl.* **1905**, I. 1489) beobachteten bei der Einwirkung von Radiumstrahlen auf Knallgas eine kräftige Bildung von Wasser. [Diese Reaktion ist

wohl bedingt durch die stark ozonisierende Wirkung der Radiumstrahlen (s. S. 33); nach G. Pickel (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 307) wirkt Ozon auf Wasserstoff unter Wasserbildung ein.] — Ueber das Verhalten von Knallgas gegen elektrische Effluvien s. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **17**, (1879) 142; *J. B.* **1879**, 141); Dehérain u. Maquenne (*Compt. rend.* **93**, (1881) 895, 963, 1021; *J. B.* **1881**, 100); P. J. Kirkby (*Phil. Mag.* [6] **7**, (1904) 223; 9, (1905) 171; *C.-Bl.* **1904**, I. 630; **1905**, I. 331). Alle genannten Autoren geben an, daß sich Knallgas unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung nicht in Wasser verwandelt. — Im Sonnenlichte vereinigen sich Wasserstoff und Sauerstoff langsam. H. B. Baker (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 40; *C.-Bl.* **1902**, I. 741).

8. *Allgemeines über Knallgas.* — Ueber die Lichterscheinung, welche die Knallgasexplosionen in einem geschlossenen Eudiometer begleitet, s. A. v. Oettingen u. A. v. Gernet (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **33**, (1888) 586; *J. B.* **1888**, 332). Ueber elektrische Wirkungen, wahrscheinlich hervorgerufen durch eine Ionisation des Wasserdampfes, siehe C. E. Haselfoot u. P. J. Kirkby (*Phil. Mag.* [6] 8, (1904) 471; *C.-Bl.* **1904**, II. 1193).

Das *Knallgas* erzeugt beim Entzünden damit gefüllter Seifenblasen unter allen Gasgemengen den heftigsten Knall und treibt, in der Luftpistole entzündet, den Pfropf mit großer Gewalt heraus. In einem eingeschlossenen Raume, z. B. im Volta'schen *Eudiometer*, durch den elektrischen Funken entzündet, verpufft es ohne alles Geräusch, mit blitzartigem Lichtscheine und in einer starken, trockenen, geschlossenen Glaskugel mit blendendem Lichte. Döbereiner (*Schw.* **62**, 87). — Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung im Knallgase beträgt in geschlossenen Gefäßen 34 Meter in der Sekunde. Die Verbrennung des entzündeten Gases ist nicht sofort eine vollständige, da die einer vollständigen Verbrennung entsprechende Temperatur zu hoch sein würde, als daß Sauerstoff und Wasserstoff sich dabei verbinden könnten; das Temperaturmaximum ergab sich im Mittel zu 2844°; es waren demnach im Augenblicke, wo es erreicht wurde, 0,337 der ganzen Gasmenge verbrannt; erst nachdem Abkühlung unter die Maximaltemperatur eingetreten ist, verbindet sich ein weiterer Anteil des Knallgases, und so schreitet die Verbrennung fort, bis sie bei der Temperatur, bei welcher der Wasserdampf ohne alle Zersetzung bestehen kann, ihr Ende erreicht. Bunsen (*Pogg.* **131**, 161; *J. B.* **1867**, 39). Siehe dazu H. Valerius (*J. B.* **1874**, 58). —

Als *Lumen philosophicum* bezeichnete man die geräuschlose Flamme des aus einer Röhre in die Luft ausströmenden und hier entzündeten Wasserstoffs; ein darüber gehaltenes Glas beschlägt sich mit Wasser.

Hält man über das Lumen philos. eine unten offene, oben offene oder geschlossene Glasglocke, Glasröhre oder Glaskugel, so läßt sich häufig ein anhaltender Ton hören. Dies ist die zuerst von Deluc u. Mussin-Puschkin beschriebene *chemische Harmonika.* S. hierüber Faraday (*Ann. Chim. Phys.* 8, 363); Wheatstone (*Phil. Trans.* **1834**, 586); Schaffgotsch (*Pogg.* **100**, 352; **101**, 471; **102**, 627; *Ph. J.* **1857**, 99); Tyndall (*Phil. Mag.* [4] **13**, 473; *Ph. J.* **1857**, 100); Schrötter (*Wien. Akad. Ber.* **24**, 18; *Ph. J.* **1857**, 101); Terquem (*Compt. rend.* **66**, 1037; *J. B.* **1868**, 81) und Geiger. —

Das Knallgas dient im Knallgasgebläse zur Erzeugung sehr hoher Temperatur, die man auf ziemlich große Gegenstände anwenden kann. Die sehr blasse Flamme desselben verbreitet beim Hineinhalten eines festen Körpers blendendes Licht. Leitet man den entzündeten Knallgasstrom unter Wasser, so brennt er, nach Skidmore, in Gestalt einer Kugel fort und schmilzt in dieselbe gehaltene Drähte.

S. über das Knallgasgebläse: Hare (*Ann. Chim.* **45**, 113; *Gilb.* **55**, 43; *Phil. Mag.* **50**, 106; *Scher. Ann.* **3**, 250; *Sill. am. J.* [2] **4**, 37; *Phil. Mag.* [3] **31**, 355); Brooke (*Ann. Phil.* **7**, 367); Newman (*Quart. J. of Sc.* **1**, 65; **2**, 379; *Gilb.* **55**, 1 u. 7; *Schw.* **18**, 228); Clarke (*Quart. J. of Sc.* 2, 104; *Ann. Phil.* 8, 313 u. 357; **9**, 89, 162, 194 u. 326; **10**, 133 u. 373; **17**, 419; zum Teil auch *Schw.* **21**, 382; *Gilb.* **62**, 247 u. 339; *Scher. Ann.* **3**, 221); Faraday (*Quart. J. of Sc.* 2, 461; *Schw.* **18**, 337); Lampadius (*Schw.* **19**, 319); Ridolfi (*Schw.* **20**, 218); Pfaff (*Schw.* **22**, 385); Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* **14**, 302); Chodkiewicz (*Scher. Ann.* **3**, 248); Cooper (*Scher. Ann.* **5**, 245); Hübenthal (*Scher. Ann.* **5**, 245; Parrot (*Scher. Ann.* **3**, 239; **7**, 280; *Pander Beitr. zur Naturgesch.* **1**, 50); Skidmore (*Sill. am. J.* **5**, 347; *Schw.* **39**, 359; Home, Edwards, Beale, Clarke, Gray, Booth, Osprey, Barchard u. A. (*Ann. Phil.* 8, 470; 9, 167, 252, 253, 402, 481 u. 483; **10**, 66, 67 u. 366; Ausz. *Gilb.* **62**, 270); Watt (*Ann. Phil.* **91**, 386); Leeson (*Ann. Phil.* **14**, 234), Schmidt (*Gilb.* **66**, 84); Herrmann u. Bischof (*Schw.* **56**, 123); Rutter (*Phil. Mag. J.* **1**, 470); Hemming (*Phil. Mag. J.* 1, 32); Bischof (*J. pr. Chem.* **14**, 129); Daniell (*Phil. Mag. J.* **2**, 57; *Pogg.* **25**, 635); Ineichen (*Pogg.* **95**, 333); Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, 385; *Ann. Pharm.* **114**, 78).

9. *Thermochemisches und Allgemeines über die Verbindung von H und O zu H_2O.* — Die rasche Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff erfolgt unter schwacher Licht- und lebhafter Wärmeentwicklung und kann zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen dienen. Strömt die eine Gasart in die andere, so zeigt

sich an der Stelle der Berührung nur eine ruhige, blasse, blaue Flamme. Waren aber beide Gasarten vorher gemengt, so pflanzt sich die an einem Orte eingeleitete Verbindung wegen der innigen Mengung der Gase mit großer Geschwindigkeit fort und bewirkt wegen der bedeutenden Elastizität des weißglühenden Wasserdampfes lebhaften Knall und Zerschmetterung minder starker Gefäße.

Ueber die Farbe der Wasserstoffflamme s. Leeds (*Am. Chemist* 7, 183; *J. B.* **1876**, 165); S. Santini (*Gazz. Chim. Ital.* **14**, (1884) 142, 274; *J. B.* **1884**, 282) und Schlagdenhauffen u. Pagel (*Compt. rend.* 128, (1899) 1070. — Die Wasserstoffflamme wird bei 10 Atmosphären Druck leuchtend. Frankland (*Ann. Pharm. Suppl.* 6, 308).

Als Verbrennungswärme von 1 g Wasserstoff bei konstantem Druck mit Bildung von flüssigem Wasser bei 0° fand W. G. Mixter (*Sill. Am. J. Sci.* [4] **16**, (1903) 214; *C.-Bl.* **1903**, II. 821) den Mittelwert 33993 ± 16 kal. in guter Uebereinstimmung mit den Zahlen von J. Thomsen (*Ber.* **5**, (1872) 769; **6**, (1873) 1553; **15**, (1882) 2998; *J. B.* **1872**, 65; **1882**, 120; A. Schuller u. V. Wartha (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **2**, (1877) 359; *J. B.* **1877**, 105) und C. v. Than (*Ber.* **10**, (1877) 947 u. 2141; *Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **13**, (1881) 84; **14**, (1881) 393; *J. B.* **1877**, 106; **1881**, 1076). Der Mittelwert aus allen 4 Bestimmungen ist 34022 kal., wobei der mögliche Fehler jedenfalls nicht höher als $^1/_{10}$ % ist. Siehe ferner: Berthelot (*Compt. rend.* **90**, (1880) 1240; *J. B.* **1880**, 123); Schuller (*Ann. Chim. Phys.* [2] **14**, (1881) 226; **15**, (1882) 292); A. Witz (*Compt. rend.* **99**, (1884) 187; *J. B.* **1884**, 206) und A. Boillot (*Compt. rend.* **99**, (1884) 712; *J. B.* **1884**, 206).

Mallard u. Le Chatelier (*Compt. rend.* **93**, (1881) 1076; *J. B.* **1881**, 1091) berechnen die Verbrennungstemperatur des Wasserstoff-Sauerstoff-Knallgases in einem geschlossenen Raum zu 3480°, während direkte Beobachtungen Temperaturen zwischen 3100 und 3300° ergeben. Demnach scheint die Dissoziation des Wasserdampfes selbst bei diesen beträchtlichen Temperaturen immer noch gering zu sein. — Berthelot u. Vieille (*Compt. rend.* **98**, (1884) 545, 601; *J. B.* **1884**, 90) haben die Drucke gemessen, welche im Augenblicke der Explosion detonierender Gasgemische sich äußern, und daraus nach einer von Berthelot angegebenen Formel die Verbrennungstemperaturen der Gasgemische und ihre spezifische Wärme berechnet. Sie fanden für Mischungen von Wasserstoff-Sauerstoff Drucke von 6.78 bis 9.8 Atm. und daraus die Verbrennungstemperatur $t = 2406$ bis 3742°; für Mischungen von Wasserstoff-Stickstoff-Sauerstoff 6.89 bis 9.16 Atm. und $t = 1609$ bis 1844° resp. 2220 bis 3219°. Siehe ferner Berthelot u. Vieille (*Compt. rend.* **95**, (1882) 199; **98**, (1884) 646, 705; *Ann. Chim. Phys.* [6] **4**, (1885) 13; *J. B.* **1882**, 56; **1884**, 92, 93; **1885**, 177); Mallard u. Le Chatelier (*Compt. rend.* **95**, (1882) 1352; *J. B.* **1882**, 57).

10. *Demonstration der Wasserbildung bei der Verbrennung von Wasserstoff.* — A. W. Hofmann (*Ber.* **2**, (1869) 244; **12**, (1879) 1122; *J. B.* **1869**, 189; **1879**, 171; siehe auch *Ber.* **15**, (1882) 2664) bedient sich eines kleinen Platinkolbens, durch dessen Hals, mittels eines Korkes befestigt, zwei Pfeifenstiele die beiden Gase bis nahe auf den Boden des Kölbchens führen, während die seitliche Destillationsröhre mit einem Kühlapparat in Verbindung steht. Man füllt zuerst den ganzen Apparat mit Wasserstoffgas an, sorgt durch Verschluß der Kautschukröhre, welche den Sauerstoff unmittelbar in die Thonröhre führt, dafür, daß nicht etwa Wasserstoff in das Kautschukrohr oder gar in den Waschapparat des Sauerstoffs gelange, erhitzt den Platinkolben zum Glühen und läßt nun Sauerstoff eintreten. Alsbald beginnt die Wasserbildung; die Kugel des Kolbens bleibt auch nach Entfernung der Flamme in voller Rotglut, die beim richtigen Verhältnis der Sauerstoffzufuhr sich bis zur Weißglut steigern kann, und nach einigen Minuten beginnt aus

der Mündung des Kühlers das Wasser in kontinuierlichem Strahle herabzurinnen. E. FISCHER (*Ber.* **37**, (1904) 4603) schlägt vor, bei diesem Versuche statt des undurchsichtigen Platinkolbens einen solchen aus Quarzglas zu verwenden. — Weitere Vorlesungsversuche zur Demonstration der Wasserbildung s. bei F. WÖHLER (*Ann. Chem. Pharm.* **157**, (1871) 111; *J. B.* **1871**, 196); J. MELLIÈS (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1034); F. C. G. MÜLLER (*Ber.* **9**, (1876) 1627); J. PICCARD (*Ber.* **10**, (1877) 180); W. G. MIXTER (*Am. Chem. J.* **2**, 246; *J. B.* **1880**, 222); M. ROSENFELD (*Ber.* **14**, (1881) 2102); A. LADENBURG (*Ber.* **16**, (1883) 1478); N. TECLU (*J. pr. Chem.* [2] **67**, (1903) 426). — Versuche zur Demonstration der Knallgasexplosion siehe bei GAWALOWSKY (*Pogg.* **151**, (1874) 628; *J. B.* **1874**, 181); M. ROSENFELD (*Pogg.* **157**, (1876) 494; *J. B.* **1876**, 160); H. SCHIFF (*Ber.* **10**, (1877) 2057).

II. *Reindarstellung des Wassers.* — Kein in der Natur vorkommendes Wasser ist vollkommen rein; selbst das in reinen Gefäßen aufgefangene Regen- und Schneewasser enthält, besonders zu Anfang des Regens, fremde Substanzen, die als Staub oder Dampf in der Luft vorhanden sind. Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure, Chlor, Schwefelsäure, Ca, Na, K, Mg, organische Materie sind von vielen Beobachtern darin gefunden worden. Nach CHATIN (*Compt. rend.* **32**, 669), auch nach E. MARCHAND (*Instit.* **1852**, 116), soll Regenwasser auch Jod enthalten, nach letzterem auch Brom; MACADAM (*Chem. Soc. Qu. J.* **6**, 166; *Edinb. phil. J.* **53**, 315) und MARTIN (*Compt. rend.* **37**, 487) fanden es jedoch nie, BARRAL (*Compt. rend.* **34**, 283 u. 824; **35**, 427) nur einmal. SCHÖNBEIN (*N. Repert. Pharm.* **18**, 364), W. STRUVE (*Compt. rend.* **68**, 1551) und W. SCHMID (*J. pr. Chem.* **107**, 60) fanden geringe Mengen Wasserstoffhyperoxyd; HOUZEAU (*Compt. rend.* **66**, 314) fand es nicht. — Weiteres s. unter „atmosphär. Luft".

Destillation des Quellwassers oder Regenwassers in metallenen Gefäßen, am besten aus einer kupfernen Blase mit kupfernem oder silbernem Helm und Kühlrohre reinigt dasselbe von nicht flüchtigen Teilen; *destilliertes Wasser.* — Das Kupfer darf nicht mit Blei gelötet sein, da sonst das Wasser Blei daraus aufnimmt. Ueber die Einwirkung natürlichen und destillierten Wassers auf Blei s. A. BOBIERRE (*Compt. rend.* **78**, (1874) 317); BELGRAND (*Compt. rend.* **78**, (1874) 318); L. BESSNOU (*Compt. rend.* **78**, (1874) 322); BALARD (*Compt. rend.* **78**, (1784) 392); MAYENÇON u. BERGERET (*Compt. rend.* **78**, (1874) 484); J. PIERRE (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1265); E. REICHARDT (*Arch Pharm.* [3] **15**, (1879) 54). — Nach CHEVREUL ist destilliertes Wasser, das in kupfernen Röhren kondensiert wird, stets kupferhaltig (*Compt. rend.* **77**, (1873) 1137). — Aus gläsernen Gefäßen nimmt es Alkalien und andere Stoffe auf. — Aus W., welches $MgCl_2$ gelöst enthält, kann HCl übergehen, wenn die Blase nicht etwas $Ca(OH)_2$ enthält, wodurch zugleich das CO_2 des W. zurückgehalten wird. Hierdurch kann andererseits eine Verunreinigung des destillierten W. mit NH_3 eintreten, wenn das angewandte W. ein Ammoniumsalz enthält, wodurch eine nochmalige Destillation mit wenig H_2SO_4 nötig wird. Diese dient auch bei W., welches flüchtige Ammoniumsalze, wie Ammoniumkarbonat enthält. — Destilliertes W. ist fast stets ammoniakhaltig. BOHLIG (*Ann. Pharm.* **125**, 21). — Sorgfältig destilliertes Regen- oder Quellwasser läßt sich zwar unmittelbar nach seiner Bereitung ohne Rückstand verdampfen; es enthält aber flüchtige organische Substanzen, die mit der Zeit von selbst, oder durch HNO_3 oder HCl sogleich, sich in nicht flüchtige verwandeln, so daß das W., nach mehrtägigem Stehen, oder nach Zusatz einer jener Säuren sogleich, beim Abdampfen einen gelblichen verbrennbaren Rückstand läßt. Man kann die organische Substanz durch Ueberleiten des Wasserdampfes über glühendes Kupferoxyd zerstören; zweckmäßiger verfährt man jedoch, um *völlig reines Wasser* zu erhalten, in folgender Weise: Man digeriert Quellwasser 24 Stunden mit 4 bis 5 Proz. einer gesättigten Lsg. von rohem Kaliummanganat, füllt damit unter fernerem Zusatz von etwas wäßrigem Kaliummanganat und ebensoviel KOH eine Destillierblase zu $^4/_5$ an und destilliert unter Anwendung eines mit Diaphragmen versehenen Helmes anfangs vorsichtig, dann, nach Beendigung des zuerst auftretenden Schäumens, rascher und fängt, nachdem $^1/_{20}$ des W. übergegangen ist, das folgende auf. Nötigenfalls destilliert man nochmals unter Anwendung einer Platinkühlröhre. — Regenwasser gibt auf diese Weise ein ammoniakhaltiges Destillat, welches man daher unter Zusatz von etwas saurem Alkalisulfat zum zweitenmal destillieren muß. STAS (*Unters. über d. Ges. d. chem. Proport. etc., übers. v. Aronstein,* Leipzig **1867**, 110; *J. B.* **1867**, 134). — Apparate und Anweisungen zur Darstellung reinen destillierten Wassers siehe bei A. KALECSINSZKY (*C.-Bl.* **1891**, I. 299); F. MYLIUS u. F. FÖRSTER (*Ber.* **24**, (1891) 1482; *C.-Bl.* **1891**, II. 279); A. GAWALOWSKI (*Pharmazeut. Post* **25**, 155; *C.-Bl.* **1892**, I. 483), H. C. JONES u. E. MACKAY (*Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 237); W. MAREK (*J. pr. Chem.* [2] **60**, (1899) 581; *C.-Bl.* **1900**, I. 386); W. R. BOUSFIELD (*Proc. Chem. Soc. London* **20**, (1904) 49; *C.-Bl.* **1904**, I. 1052). Bezüglich der Einzelheiten muß auf die Abbildungen in den Originalen oder im C.-Bl. verwiesen werden.

Da das elektrolytische Leitungsvermögen des Wassers (s. S. 111) ungemein empfindlich ist gegen die geringsten Mengen von Verunreinigungen, wird der Grad der Reinheit des Wassers zweckmäßig durch seine Leitfähigkeit ausgedrückt. — Zur Darstellung ganz reinen Wassers verfuhr G. A. Hulett (*Z. physik. Chem.* 21, (1896) 297; *C.-Bl.* **1897**, I. 82) folgendermaßen: es wurde Brunnenwasser destilliert: nachdem 25 % übergegangen waren, blieb die Leitfähigkeit konstant $k = 3.3 . 10^{-10}$. Von diesem Destillat wurden 15 l hergestellt, durch $KMnO_4$ deutlich alkalisch gemacht, zwei Tage stehen gelassen, mit 75 ccm H_2SO_4 angesäuert und destilliert. 2 l dieses Destillates wurden mit 50 ccm gesättigten Barytwassers versetzt und destilliert. Das Leitvermögen betrug anfangs $k = 3.75 . 10^{-10}$, war aber in den folgenden Destillaten niedriger und blieb, nachdem 25 % übergegangen waren, konstant auf $0.76 . 10^{-10}$ (Kohlrausch gibt als Grenzwert für Wasser, das bei Luftzutritt destilliert wurde, $0.70 . 10^{-10}$ an). Als dieses reinste Wasser nach Zusatz von Barytwasser nochmals destilliert wurde, blieb die Leitfähigkeit unverändert; als es jedoch nach Zusatz von H_2SO_4 destilliert wurde, zeigten die Destillate relativ hohe Leitfähigkeit und enthielten Spuren von H_2SO_4, wiewohl es ausgeschlossen war, daß diese mechanisch mitgerissen wurde. Weiteres siehe S. 111 u. 112.

Ueber die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke s. O. Kröhnke (*Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge*; (Ahrens) Bd. **5**, (1900) Heft 3 bis 5.

Nur durch lange fortgesetztes Kochen kann man den größten Teil der Luft, d. h. O, N und CO_2 aus dem Wasser austreiben; *ausgekochtes Wasser*. — Dasselbe muß, um luftfrei zu bleiben, in Flaschen eingeschmolzen werden. Man läßt es noch kochend in eine Arzneiflasche treten, deren Hals zu einer Spitze ausgezogen ist, erhält es in der Flasche noch eine halbe Stunde lang im ruhigen Sieden und schmilzt dann die Spitze, auf der ein vulkanisiertes Kautschukröhrchen steckt, an einer zuvor verengten Stelle mit dem Lötrohre ab, nachdem man zuvor die Kautschukröhre durch Zusammenpressen mit den Fingern verschlossen hat. Bunsen (*Gasom. Meth.*, **151**). — Der beim Sieden von vorher ausgekochtem und unter der Luftpumpe erkaltetem Wasser gebildete Dampf hinterläßt, wie lange auch das Sieden fortgesetzt werde, bei der Verdichtung stets ein kleines Bläschen Stickgas. Völlig stickstofffreies Wasser ist wahrscheinlich gar nicht zu erhalten. Grove (*Chem. Soc. J.* [2] **1**, 263; *J. B.* **1863**, 57). — Ueber die Darstellung des bisher erhaltenen reinsten Wassers s. unter Leitfähigkeit S. 111 f.

Ueber die Aufbewahrung reinen Wassers s. F. Kohlrausch (Z. *physik. Chem.* **42**, (1902) 193; *C.-Bl.* **1903**, I. 217).

III. *Physikalische Eigenschaften des Wassers.* — a) *Eis.* — Wasser wird bei 0° fest (es geht in „Eis" über), läßt sich aber unter Umständen weit unter diese Temperatur abkühlen, bevor es zu erstarren beginnt, wobei es dann sogleich sich auf 0° erwärmt. — Im luftverdünnten Raum beginnt das Wasser erst mehrere, bis zu 12 Grad unter 0 zu erstarren. Schrötter (*Wien. Akad. Ber.* **10**, 257; *J. B.* **1853**, 80). — Brunnenwasser, in einem Glaskolben gekocht, bleibt, wenn der Kolben noch heiß mit Baumwolle lose verstopft wird, bei —6 bis —9° flüssig, erstarrt aber sofort teilweise beim Wegnehmen der Baumwolle, indem der zutretende Staub der Luft die Kristallisation einleitet. H. Schröder (*Ann. Pharm.* **109**, 45; *J. B.* **1858**, 51; Tellier (*Compt. rend.* **75**, (1872) 506; *J. B.* **1872**, 31). — In Haarröhrchen von 2,5 mm Durchmesser gefriert es erst bei —13°, in solchen von 0,0127 mm unter —15°. Sorby (*Phil. Mag.* [4] **18**, 105; *J. B.* 1859, 67). — Auch in dünnen Schichten zwischen zwei Glasplatten bleibt es unter 0° flüssig. — Durch Absperren des Wassers, so daß es sich nicht ausdehnen kann, läßt sich das Gefrieren des Wassers, bis zu —3° wenigstens, verhindern. Durch hinlänglich starken Druck läßt sich Eis bei —18° zu flüssigem Wasser umwandeln. Mousson (*Pogg.* **105**, 161; *J. B.* **1850**, 69). — Der Gefrierpunkt des Wassers erniedrigt sich bei einem Druck von *n* Atmosphären um *n*. 0.0075°. J. Thomson (*Edinb. Trans.* **16**; *J. B.* **1850**, 47). Diese Berechnung

wurde bestätigt durch Versuche bei 8.1 und 16.8 Atm. Druck, welche den Gefrierpunkt um 0.059° und 0.129° erniedrigten, während die Formel 0.061° und 0.126° verlangt. W. THOMSON (*Phil. Mag.* [3] **37**, 123; *J. B.* **1850**, 47). — Nach J. DEWAR (*Proc. R. S. London* **30**, (1880) 533; *J. B.* **1880**, 35) beträgt die Temperaturabnahme im Schmelzp. für 25 Atm. Druckzunahme im Mittel 0.18°, für eine Atm. also 0.0072°; dieser mittlere Wert der Gefrierpunktserniedrigung wurde bis zu einem Druck von 700 Atm. beobachtet. — BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **73**, (1871) 77; *J. B.* **1871**, 26) beobachtete, daß in einem Gußstahlrohr, dessen Wandung hinlänglich stark war, um als nicht ausdehnbar zu gelten, bei 4° eingeschlossenes Wasser während mehrerer Tage bei sehr niederer Temp. bis zu —24° seinen flüssigen Zustand bewahrte, was durch die Beweglichkeit einer mit eingeschlossenen Stahlkugel angezeigt wurde. Das Gefrieren trat ein, sobald durch Oeffnen des Rohres die Ausdehnung des Inhalts ermöglicht wurde. — S. auch KREBS (*Pogg.* **146**, (1872) 494). Ueber die Schmp. des Eises bei verschieden hohen Drucken s. TAMMANN (*Ann. Phys.* [4] 2, (1900) 6).

Die Erstarrungswärme des Wassers beträgt bei —2.80° 77.85, bei —6.62° 75.94 Kal., wenn man die bei 0° nach REGNAULT zu 79.15 setzt. O. PETERSSON u. HEDELIUS (*Ber.* **12**, (1879) 1718; *J. B.* **1879**, 95).

Die von FARADAY gemachte Beobachtung, daß Eis durch Reibung mit Wasser positiv elektrisch wird, wurde von L. SOHNCKE (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] 28, (1886) 550 und *Beibl.* **10**, 58; *J. B.* **1886**, 244) bestätigt. Mit dieser Tatsache und mit der meteorologischen Beobachtung, daß jedesmal vor Ausbruch eines Gewitters Wasserwolken (cumuli) und Eiswolken (cirri, cirrostrati) gleichzeitig am Himmel auftreten, begründet SOHNCKE seine Theorie vom Ursprung der Gewitterelektrizität. Siehe dazu ELSTER u. GEITEL (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **32**, (1887) 74; *J. B.* **1887**, 272).

Spez. Gew. 0.950 ROGER u. DUMAS; 0.9268 OSANN (*Kastn. Arch.* **19**, 95); 0.918 BRUNNER (*Pogg.* **64**, 113); 0.9175 bis 0.9178 DUFOUR (*N. Arch. phys. nat.* 8, 89; *J. B.* **1860**, 60; *Compt. rend.* **34**, 1079; *J. B.* **1862**, 45); 0.922 gegen Wasser von + 4°. DUVERNOY (*Pogg.* **117**, 454; *J. B.* **1862**, 45). Wenn die D. des W. bei 4° = 1, und die bei 0° = 0.99988 beträgt, so ist für Eis von 0° $d\frac{0}{4}$ = 0.91674. BUNSEN (*Pogg.* **141**, (1870) 3). $d\frac{0}{0}$ beträgt 0.91615 —0.91807, NICHOLS; 0.91661 ± 0.00007, BARNES; 0.9160, VINCENT (nach LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Phys.-Chem. Tab.* 3. Aufl. (1905) 249). Das Wasser dehnt sich beim Gefrieren nahezu um $^1/_{10}$ aus, KOPP (*Ann. Pharm.* **93**, 129; *J. B.* **1855**, 44); fast genau um $^1/_{11}$ DUFOUR; um 0.09195 PLÜCKER u. GEISSLER. — Um den Effekt zu zeigen, der durch die Ausdehnung des gefrierenden Wassers herbeigeführt wird, füllt F. RÜDORFF (*Ber.* **3**, (1870) 60; *J. B.* **1870**, 202) einen gußeisernen Hohlzylinder von 160 mm Länge, 50 mm äußeren Durchmesser und 15 mm Wandstärke mit ausgekochtem Wasser von 0°, verschließt ihn durch eine gut schließende Schraube und legt ihn in eine Kältemischung von 37 Tln. Schnee und 17 Tln. Kochsalz. Nach etwa 40 Min. zerspringt der Zylinder unter lebhaftem Knall in mehrere Stücke. S. auch A. BARTHELEMY (*Compt. rend.* **70**, (1870) 146; *J. B.* **1870**, 49). — Bei den Versuchen von Ch. MARTINS u. G. CHANCEL (*Ann. Chim. Phys.* [4] **26**, (1872) 548; *J. B.* **1872**, 31) war zum Zerreißen gußeiserner Hohlgeschosse durch gefrierendes Wasser ein mittlerer Druck von 520 Atm. erforderlich. Im Augenblicke des Zerreißens, welches ohne Umherschleudern von Sprengstücken vor sich geht, sinkt die Temperatur des eingeschlossenen Wassers nicht unter —4.2°. — Siehe auch R. BÖTTGER (*N. Rep. Pharm.* 25, (1876) 625; *J. B.* **1876**, 162).

Härte des Eises = 1.5.

Farbe. — Das Eis ist farblos und durchsichtig, in großen Massen blau, leitet schlecht die Wärme, nicht die Elektrizität und wird durch Reiben elektrisch.

R. PICTET (*N. Arch. sc. phys. nat.* **59**, (1877) 154; *J. B.* **1877**, 54) hat die Ursachen des verschiedenen Aussehens des Eises untersucht mit folgendem Resultat: 1. Bildet sich das Eis zwischen 0° und —1.5°, so ist es durchsichtig, wie das natürliche Eis. — 2. Hat die abkühlende Flüssigkeit eine Temperatur unter —3°, so ist das Eis weißlich und von geringerer Dichte. Mit der Größe der Kälte nimmt die weißliche Farbe zu und die Dichte ab. — 3. Die größte Kohäsion besitzt das durchsichtigste Eis. — 4. Die sämtlichen Eisarten besitzen den gleichen Schmelzp. und gleiche Schmelzwärme. Die Ursachen der Undurchsichtigkeit des Eises sind kleine, mechanisch eingeschlossene Luftblasen von 0.01 bis 0.5 mm Durchmesser und eine unregelmäßige Anordnung der elementaren Eiskristalle. — TH. TURETTINI (*J. B.* **1877**, 54) hat gefunden, daß das Eis selbst bei den niedrigsten Temperaturen vollkommen durchsichtig und klar wird, wenn man durch die flüssige Masse einen Luftstrom leitet, welcher die kleinen Luftbläschen mitreißt.

Kristallform. — Hexagonal und zwar ditrigonal pyramidal; Achsenver-

hältnis a : c = 1 : 1.617. GROTH (*Tabellarische Uebersicht d. Mineralien 4. Aufl.* (1898) 41). Polkante von R = 120°, CLARKE, = 117°23′, BOTZENHARDT. GALLE findet aus der Berechnung optischer Erscheinungen in der Atmosphäre eine Pyramide, deren Mittelkante = 59°21′. R. PRENDEL (*Revue des Sciences natur. publiée par la Soc. d. Nat. à St. Petersb.* Nr. 3. I. **1890**, 340; *Z. Kryst.* **22**, (1894) 76) beobachtete deutlich entwickelte Rhomboëder des Eises, deren Polkantenwinkel wahrscheinlich 60—70° erreicht — Gewöhnliche Form: hexagonales Prisma mit Basis. Im Schnee in der Form von Zwillings- und Drillingsgestalten, welche sechsseitige Sterne bilden. GEINITZ hat Schneesterne von tetragonaler Form beobachtet; demnach wäre also Eis dimorph. PRENDEL (l. c.) kommt auf Grund der Vergleichung der Angaben der verschiedenen Forscher zu dem Schlusse, daß das Eis Dimorphie zeigt, indem seine Kristalle dem regulären und dem hexagonalen System angehören. — In dünnen kristallinischen Ueberzügen, welche hexagonalen Habitus zeigen, auf Fensterscheiben; im Reif als hexagonale Tafeln. Stalaktitische Formen als Tropfeis; über die Struktur der Eiszapfen s. FUTTERER (*Z. Kryst.* **38**, (1904) 510). — In kugeligen, halbkugeligen und pyramidalen Körnern und Stücken, die oft aus konzentrischen Schalen durchsichtigen und schneeartigen Eises bestehen, als Hagel. Körnig in oft sehr unsymmetrischen Gestalten als Firn- und Gletschereis. SONKLAR zeigte durch optische Untersuchungen, daß jedes Korn e i n Individuum ist; auch KLOCKE (*Jahrb. Min.* **1881**, I. 23; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 520) und E. HAGENBACH-BISCHOFF (*Verh. naturf. Ges. in Basel* **7**, (1882) 192; *Z. Kryst.* **11**, (1886) 110) bestätigen durch Beobachtungen an Schweizer Gletschern die Tatsache, daß jedes Gletscherkorn einen einheitlichen Kristall darstellt. Siehe auch R. EMDEN (*Denkschr. d. Schweiz. Naturf.-Ges. Zürich* **33**, (1892); *Z. Kryst.* **24**, (1895) 633) u. J. MÜLLER (*Pogg.* **147**, (1872) 624). — BREWSTER zeigte durch Untersuchung der Polarisationserscheinungen, daß die Eisdecken der Seen und Flüsse aus stengeligen Individuen zusammengesetzt sind, deren Hauptachsen parallel und senkrecht zur Oberfläche der Eisdecke stehen. — Die Hauptachse der Eisschichten steht stets senkrecht zur Erkaltungsfläche. A. BERTIN (*Instit.* **1864**, 208; *J. B.* **1864**, 125; *Ann. chim. phys.* [5] **13**, (1878) 283; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 518). — Beim Eis ist die Wärmeleitung in der Richtung der Hauptachse größer als in der dazu senkrechten Richtung, im Verhältnis 22 : 21, und demnach stehen in der auf stillem W. entstandenen Eisschicht die hexagonalen Kristalle senkrecht zur Oberfläche. F. T. TROUTTON (*Proc. R. S. Dublin* **8**, (1898) 691; *Z. Kryst.* **32**, (1900) 292). — Ueber die optische Struktur und die Kristallform des Eises s. noch KLOCKE (*Jahrb. Min.* **1879**, 272; **1880**, I. 159; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 518, 519) u. KENNGOTT (*Jahrb. Min.* **1886**, II. 184). Eine Demonstration der Bildung von Eiskristallen s. bei L. BLEEKRODE (*Ann. Phys. Beibl.* **4**, (1880) 427; *J. B.* **1880**, 223).

Die *Brechungsindices des Eises* für die D-Linie sind nach PULFRICH (*Ann. Phys.* (*Wied.*) **34**, (1888) 326; *Z. Kryst.* **18**, (1896) 436) $n_e = 1.31041$. $n_o = 1.30911$, Die Dispersion ist nahezu gleich derjenigen von Wasser. S. auch REUSCH (*J. B.* **1864**, 126) u. G. MEYER (*Ann. Phys.* (*Wied.*) **31**, (1887) 321).

Ueber die *Molekularrefraktion des Eises* s. W. J. POPE (*Z. Kryst.* **28**, (1897) 116).

Ueber die *thermische Leitfähigkeit des Eises* s. P. STRANEO (*Atti R. Accad. Lincei* [5] **6**, II. (1897) 262, 299; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 392).

Ueber die *Elastizität und innere Reibung* des Eises s. H. HESS (*Ann. Phys.* 8, (1902) 405; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 402); u. G. TAMMAN (*Ann. Phys.* **7**, (1902) 198; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 402); über die Plastizität der Eiskristalle MC CONNEL (*Proc. R. S. London* **48**, (1890) 259; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 515) u. O. MÜGGE (*Jahrb. Min.* **1895**, II. 211; *Z. Kryst.* **28**, (1897) 632).

Eis aus Salzlöungen. — Aus solchen scheidet sich reines Eis aus, welches Salz oder Salzlösung nur anhaftend oder eingeschlossen enthält. RÜDORFF (*Pogg.* **116**, (1862) 55; *J. B.* **1862**, 20). — Das Meereis ist salzfrei; bei fraktioniertem Schmelzen sind nur die ersten Anteile W. salz-

haltig. ROBINET (*J. Pharm.* [3] **45**, (1864) 214; *J. B.* **1864**, 126); BOLLEY (*Dingl. Pol. J.* **196**, (1870) 267; *J. B.* **1870**, 207); F. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] **1**, (1876) 354, 446; **2**, (1876) 211; **6**, (1878) 35; *J. B.* **1876**, 49 ff.; **1878**, 55) hat die Ausscheidung von Eis (und Kryohydraten; s. S. 121) aus den Lsgn. zahlreicher Salze und organischer Stoffe bei verschiedener Konzentration unterhalb 0° untersucht. Bezüglich der Ergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. — Durch fraktioniertes Ausfrierenlassen kann man wäßrige Lsgn. konzentrieren bzw. Wasser von Fremdstoffen befreien. F. BORDAS (*Compt. rend.* **130**, (1900) 805; *C.-Bl.* **1900**, I. 841); CHRISTOMANOS (*Ber.* **27**, (1894) 3431).

b) *Flüssiges Wasser.* — Das Eis schmilzt bei 0° C., 0° R., + 32° F. zu Wasser. Spez. Gew. = 1.000. 1 dm^3 oder 1 l W. wiegt bei 4° 1000 g.

Dichte. — Das Wasser ist am dichtesten bei etwa + 4° C. Da das Glasgefäß, in welchem das Wasser enthalten ist, auch unter 4° fortfährt sich zusammenzuziehen, während das Wasser sich ausdehnt, so läßt sich die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums nicht unmittelbar beobachten, sondern nur aus dem Gange der beobachteten Zusammenziehung berechnen. Es existieren darüber folgende Angaben:

Dichtigkeitsmaximum.	
Bei + 2°.22	DALTON.
„ 3°.68	NEUMANN (*Pogg.* **113**, 382).
Bei etwa 3°.8	PLÜCKER u. GEISSLER (*Pogg.* **86**, 238).
Bei 3°.86	FRANKENHEIM (aus PIERRE's Versuchen ber. *Pogg.* **86**, 451).
„ 3°.87	HAGEN (*Abh. Berl. Akad.* **1855**, *mathem. Abt.* 1).
„ 3°.89	GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **2**, 130).
„ 3°.89	BLAGDEN u. GILPIN.
„ 3°.9	HÄLLSTRÖM (*Pogg.* **34**, 220).
„ 3°.945	JOULE u. PLAYFAIR (*Phil. Mag.* [3] **30**, 41).
„ 3°.945	EXNER (*Wien. Akad. Ber. mathem. natw. Cl.* **68**, (1873) 463).
„ 3°.99	CHARLES.
„ 4°.0	DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* **70**, 45).
„ 4°.005	DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [7] **28**, (1903) 145).
„ 4°.01	BORNETTI (*Ann. Phys. Beibl.* **8**, (1884) 805).
„ 4°.07	ROSSETTI (*Ann. Chim. Phys.* [4] **10**, 461).
später 4.04	
Bei etwa 4°.08	KOPP (*Pogg.* **72**, 1).
Bei 4°.35	HOPE.
„ 4°.44	LEFEVRE-GINEAU; RUMFORD.
„ 5°.55	CRICHTON.

Nach DE COPPET (l. c.) liegt das Dichtemaximum unter Normaldruck bei 3.98° der H-Skala (= ca 4.005° des Hg-Thermometers).

Nach Versuchen von VAN DER WAALS (*Ann. Phys. Beibl.* **1**, (1877) 511) ist die Temperatur, bei der ein Dichtemaximum des Wassers eintritt, bei höheren Drucken eine niedrigere als bei gewöhnlichem Druck. Ueber die Veränderungen der Temperatur des Dichtemaximums siehe ferner: F. BORNETTI (*Ann. Phys. Beibl* **8**, (1884) 805); C. PUSCHL (*Sitz.-Ber. Akad. Wien. math.-natw. Cl.* **72**, II. (1875) 283); D. H. MARSHALL, C. M. SMITH u. R. T. OSMOND (*Ann. Phys. Beibl.* **7**, (1883) 253, 752), TAIT (*Ann. Phys. Beibl.* **7**, (1883) 752), P. GRIMALDI (*Gazz. Chim. Ital.* **15**, (1885) 297) u. AMAGAT (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1159).

Vorlesungsversuche zur Demonstration des Dichtemaximums empfiehlt A. W. HOFMANN (*Ber.* **7**. (1874) 532; **15**, (1882) 2663).

Thermisches. — Wenn das Wasser bei Temperaturen unter 0° flüssig bleibt, so fährt es fort sich auszudehnen. 1 Vol. Wasser bei 4° nimmt ein: bei 0° den Raum = 1.000137, bei —10° = 1.0019045, WEIDNER (*Pogg.* **129**, 459; *J. B.* **1866**, 100); bei 0° = 1.0001269, bei —9° = 1.0016311, DESPRETZ; bei 0° = 1.0001183, bei —10° = 1.0001804. PIERRE. Nach ROSSETTI ist das Dichtigkeitsmaximum bei 4°.07 = 1.0001340. nach BORNETTI (l. c.) bei 4.01° = 1.00015802. Als Interpolationsformel zur Berechnung der Dichten zwischen 0° und 10° ergibt sich: $D = 1 + 0.0_4 82880153\,t - 0.0_4 11864979\,t^2 + 0.0_6 25531305\,t^3$ (*J. B.* **1884**, 76). 1 Vol. Wasser bei 0° ist bei 100° = 1.043, KOPP (*Ann. Pharm.* **93**, 123), = 1.04297, KREMERS (*Pogg.* **114**, 41; *J. B.* **1861**, 62), = 1.043105, H. L. BUFF (*Ann. Pharm. Suppl.* **4**, 123). —

Der Ausdehnungskoeffizient des Wassers zwischen 100 u. 200° ist $= 1 + 0{,}00010867875\ t + 0.0000030073653\ t^2 + 0.0000000028730422\ t^3 - 0.00000000000066457031\ t^4$. HIRN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **10**, **32**, **90**). — Tabellen über die Dichtigkeit des Wassers bei verschiedenen Temperaturen von HÄLLSTRÖM (*Ann. Chim. Phys.* 28, 56), von MARKIEWIZ (*Pogg.* **19**, 135), von FRANKENHEIM (*Pogg.* **86**, 451), von WEIDNER (*Pogg.* **129**, 300) von ROSSETTI (*Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, 372 u. 375), VOLKMANN (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **14**, (1881) 260). Eine Tabelle, die das Volum und das spez. Gew. des Wassers zwischen 0° und 30° für alle Zehntelgrade gibt, siehe bei O. J. BROCH (*Traveaux et Mémoirs du Bureau intern. des Poids et Mesures* 1881, **1**, A. 59—64). Ferner s. besonders LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Physikalisch-Chemische Tabellen* 3. Aufl. (1905) Tab. 13—15). Nach PERNET's Ansicht sind die vom internationalen Bureau angenommenen Werte zu klein; eine Neubestimmung der Ausdehnung des W. zwischen 0° und 33° durch C. SCHEEL ergab folgende Werte (*Diss. Berlin* 1890; *Physik.-techn. Reichsanstalt*; *C.-Bl.* **1891**, II. 409).

Grade	$V_0 = 1$	$V_{4\cdot058} = 1$	Grade	$V_0 = 1$	$V_{4\cdot058} = 1$
0	1.000000	1.000131	17	1.0010406	1.001172
1	0.9999426	074	18	1.0012189	351
2	9019	033	19	4084	540
3	8773	009	20	6090	741
4	8686	1.000000	21	8205	952
5	8754	7	22	1.0020424	1.002174
6	8973	1.000029	23	2749	407
7	9339	65	24	5175	649
8	9845	1.000116	25	7701	902
9	1.0000501	182	26	1.0030326	1.003165
10	1289	260	27	3048	437
11	2212	353	28	5870	719
12	3266	458	29	8778	1.004010
13	4448	576	30	1.0041782	310
14	5756	707	31	4878	620
15	7187	850	32	8064	939
16	8738	1.001005	33	1.0051340	1.005266

A. KURZ (*Ann. Phys. Beibl.* **10**, (1886) 14) gibt folgende Formel zur Berechnung der Ausdehnung des Wassers zwischen 0° und 20°, vorausgesetzt, daß man sich mit der 5. Dezimale begnügt ($v_4 = 1$):

$$v_t = 1.000122\ (1 - 0.000060\ t + 0.0000075\ t^2).$$

Mit Berücksichtigung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases fand A. NACCARI (*J. B.* **1886**, 41) den Ausdehnungskoeffizienten des Wassers zwischen 0° und 4° zu $136.3 . 10^{-6}$; diese Zahl stimmt am besten mit einer von ROSETTI (*J. B.* **1867**, 45) gegebenen ($= 136.10^{-6}$) überein. Siehe ferner MENDELEJEFF (*Ann. Chim. Phys.* [6] 2, (1884) 271; *J. B.* **1884**, 99); S. U. PICKERING (*Chem. N.* **59**, (1889) 249); E. H. AMAGAT (*Compt. rend.* **105**, (1887) 1121) hat den Ausdehnungskoeffizienten des W. zwischen 0° und 50° und bei Drucken von 1 bis 3000 Atm. untersucht. Der Ausdehnungskoeffizient wächst anfangs rasch mit dem Druck, dann langsamer bis gegen 2500 Atm., um dann mit weiter steigendem Druck wieder abzunehmen.

Die *spez. Wärme des Wassers* von 0° ist $= 1$; sie ist mit der Temperatur veränderlich. Nach v. MÜNCHHAUSEN's Versuchen und WÜLLNER's Berechnung (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **1**, (1877) 592; **10**, (1880) 284) ist die wahre spez. Wärme des W. bei t°: $k = 1 + 0.000425\ t$. Siehe dazu PFAUNDLER (*Ann. Phys.* [2] **11**, (1880) 237). — HENRICHSEN (*Ann. Phys.* [2] 8, (1879) 83) gibt für die wahre spez. Wärme bei t° die Gleichung:

$$C_t = 1 + 0.0003156\ t + 0.000004045\ t^2.$$

PFAUNDLER berechnet aus den Versuchen BAUMGARTNER's $C_t = 1 + 0.000307\ t$ (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] 8, (1879) 648). Bezüglich der Resultate der Untersuchungen VELTENS

(*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **21**, (1884) 31; *J. B.* **1884**, 171) s. Original. Ferner siehe Pfaundler u. Platter (*Sitz.-Ber. Wien. Akad. math.-natw. Cl.* **62**, (1869) II. 379; *Pogg.* **140**, (1869) 574; **141**, (1870) 537); Hirn (*Compt. rend.* **70**, 1870) 592, 831); Jamin u. Amaury (*Compt. rend.* **70**, (1870) 661); Regnault (*Compt. rend.* **70**, (1870) 664); Schuller u. Wartha (*Ber.* **10**, (1877) 1298); M. Stamo (*Ann. Phys. Beibl.* **1879**, 344); C. v. Than (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **13**, (1881) 84; **14**, (1881) 393); Gerosa (*Ann. Phys. Beibl.* **6**, (1882) 222); H. A. Rowland (*Ann. Phys. Beibl.* **4**, (1880) 714); F. Neesen (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **18**, (1883) 369); G. A. Liebig (*Sill. Am. J.* [3] **26**, (1883) 57); A. Blümcke (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **23**, (1884) 165): W. Sutherland (*Phil. Mag.* [5] **26**, (1888) 298); C. Dieterici (*Ann. Phys.* [2] **33**, (1888) 417); Bartoli u. Stracciati (*Gazz. Chim. Ital.* **24**, (1894) II. 145, *C.-Bl.* **1894**, II. 770); C. Dieterici (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 593).

Ueber das *Wärmeleitungsvermögen* des Wassers siehe: Winkelmann (*Pogg.* **153**, (1874) 481); H. F. Weber (*Ann. Phys.* [2] **10**, (1880) 103, 304 und 472); Lorberg (*Ann. Phys.* [2] **14**, (1881) 291, 426); J. T. Bottomley (*Proc. R. S. London* **28**, (1879) 462); W. Beetz (*Ann. Phys.* [2] **7**, (1879) 435); C. Christiansen (*Ann. Phys.* [2] **14**, (1881) 23); L. Graetz (*Ann. Phys.* [2] **18**, (1883) 79).

Kompressibilität. — Das Wasser ist nur wenig zusammendrückbar. Nach Oerstedt (*Ann. Phil.* **20**, 236; *Pogg.* **9**, 603) für jede Atmosphäre bis zu 70 Atmosphären um 0.000045; nach Canton durch 1 Atmosphäre um 0.000044; nach Grassi (*Ann. Chim. Phys.* [3] **31**, 437) nimmt die Zusammendrückbarkeit des Wassers bei steigender Temperatur ab; er fand für 1 Atmosphäre bei 0° = 0.0000503; bei 10.8° = 0.0000480; bei 35° = 0.0000456; bei 53.3° = 0.0000441. Rankine (*Phil. Mag.* [4] **1**, 548; *J. B.* **1851**, 79) hat aus Grassi's Versuchen berechnet, daß die Zusammendrückbarkeit des Wassers umgekehrt proportional ist der Dichte, multipliziert mit der Temperatur, vom absoluten Nullpunkt ab gemessen. S. auch Perkins (*Ann. Phil.* **17**, 135 u. 222; *Pogg.* **9**, 554); Pfaff (*Gilb.* **72**, 161); Colladon u. Sturm (*Ann. Chim. Phys.* **35**, 113; *Pogg. Ann.* **12**, 39 u. 161); Cailletet (*Compt. rend.* **75**, (1872) 77; *J. B.* **1872**, 15). — Nach Pagliani u. Vincentini (*Ann. Phys. Beibl.* 8, (1884) 794) nimmt die Kompressibilität des Wassers mit dem Wachsen der Temp. von 0° bis 63° ab; jenseits 63° wächst sie wieder regelmäßig wie bei anderen Flüssigkeiten. Zwischen 0° und 4° besteht kein Maximum der Kompressibilität. — Der Kompressibilitätskoeffizient des Wassers ist bei Drucken von 1 bis 262 Atm. = 0.0000429; er nimmt mit steigendem Drucke ab und beträgt bei 3000 Atm. nur etwa die Hälfte. Amagat (*Compt. rend.* **103**, (1886) 429; *J. B.* **1883**, 129; s. auch *Compt. rend.* **104**, (1887) 1159). — Die wahre Kompressibilität des W. ist bei 9.00° = 0.0000481, bei 0.00° = 0.0000512 $Atm.^{-1}$. Röntgen u. Schneider (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **33**, (1888) 644; s. auch [2] **29**, (1886) 165; *J. B.* **1888**, 207 bzw. **1886**, 129). — Die Kompressibilität ist bei 9° = $45.3 . 10^{-6}$, bei 50° = $41.9 . 10^{-6}$. G. A. Hulett (*Z. phsik. Chem.* **33**, (1900) 237). Vgl. auch Th. W. Richards u. Stull (*J. Amer. Chem. Soc.* **26**, (1904) 399). — Bei raschem Zusammenpressen zeigt das Wasser ein Blitzen. Dessaignes.

Siedepunkt. — Das Wasser siedet unter 0.760 m Druck bei 100° C., 80° R., 212° F., 0° D. und nimmt als Dampf den 1700-fachen Raum ein. —

Farbe. — Es ist in dünneren Schichten farblos, in dickeren blau. Schon eine Schicht von 2 m Dicke erscheint blau. Abweichungen von dieser Farbe rühren von Beimengungen oder gefärbtem Untergrunde her. Bunsen (*Ann. Pharm.* **72**, 44; *J. B.* **1847—48**, 1236). Die bei den Gewässern vorkommenden Abweichungen von der blauen Farbe rühren hauptsächlich von Humussubstanzen her, deren Löslichkeit durch Alkaligehalt des Wassers bedingt ist. Im allgemeinen nähert sich die Farbe des Wasser um so mehr dem Braun, je weicher, dem Blau, je härter es ist. Wittstein (*Pharm. Vierteljahrsschr.* **10**, 342; *J. B.* **1861**, 103). — Ueber die Ursache der Färbung der Schweizer Seen s. A. A. Hayes (*Sill. Ann. J.* [2] **49**, (1870) 186, ferner *Bibl. universelle* [2] **35**, 54; **37**, 176; **39**, 343, 352; *Am. Chim. Phys.* [4] **18**, 377; *Compt. rend.* **68**, (1869) 911; *Phil. Mag.* [4] **37**, 345). — Destilliertes Wasser zeigte, wenn Sonnenlicht hindurchging, eine schöne tiefblaugrüne Farbe; Rot war ganz verschwunden, Gelb nur schwach, das Helligkeitsmaximum im Grün. Sind α_r, α_g, α_b die Absorptionskoeffizienten (bei 1 cm Dicke) für Rot, Gelb und Blau, so ergab sich:

$$1 - \alpha_r = 0.9966;\ 1 - \alpha_g = 0.99745;\ 1 - \alpha_b = 0.9986.$$

F. Boas (*Ann. Phys. Beibl.* **5**, (1881) 797; *J. B.* **1881**, 125). — Zur Demonstration der Farbe des destillierten Wassers s. Viktor Meyer (*Ber.* **15**, (1882) 297). — Nach W. Spring (*Belg. Acad. Bull.* [3] **5**, (1883) 55; *J. B.* **1883**, 276) zeigt gewöhnliches destilliertes W. in 5 m dicker Schicht eine hellgrüne Farbe, wie eine Lösung von Eisenvitriol. Frisch destilliertes W. besitzt eine ziemlich reine himmelblaue Farbe; aber nach 70-stündigem Stehen wird es so grün wie ersteres, ohne an Durchsichtigkeit einzubüßen. Der Fabrenumschlag wird durch Verunreinigungen organischer Natur (niedere Organismen) hervorgerufen; denn auf Zusatz von etwas Quecksilberchloridlösung behält das frischdestillierte blaue W. seine Farbe unverändert bei. Die blaue Farbe ist dem reinen Wasser eigentümlich und rührt nicht von der Gegenwart unsichtbarer fremder Körperchen und der dadurch veranlaßten Reflexion des Lichtes her; sie kann aber durch im Wasser suspendierte Partikel je nach deren Natur modifiziert resp. zur Farblosigkeit kompensiert werden. Ueber die Rolle der Eisenverbindungen und Huminsubstanzen, sowie des Kalkgehaltes bei der Färbung des natürlichen Wassers siehe W. Spring (*Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **34**, (1897) 578; **36**, (1898) 266; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **17**, (1898) 202, 359; **18**, (1899) 1; *N. Jahrb. Min.* **1899**, I. 99; *C.-Bl.* **1898**, I. 410; II. 224; **1899**, I. 146, 1011; II. 578). Siehe dazu J. L. Soret (*Compt. rend.* **68**, (1869) 911; **69**, (1869) 1192; *Arch. sc. phys. nat.* [3] **11**, (1884) 276), A. Boué (*Sitz.-Ber. Wien. Akad. math.-natw. Cl.* **59**, (1869) II. 251).

Optisches. — Soret u. Sarasin (*Compt. rend.* **98**, (1884) 624; *J. B.* **1884**, 296) haben das Absorptionsspektrum des W. näher untersucht. Wenn das Licht eine Wasserschicht von etwas über 2 m durchlief, erschien im Orange, nahe der D-Linie (λ etwa = 600) eine schmale, schwache Bande, welche dunkler wurde, wenn die Länge der Schicht bis 4.5 m zunahm. Gleichzeitig wurde das rote Ende des Spektrums immer mehr absorbiert. Die charakteristische Bande wurde sowohl im Genfer Leitungswasser, als auch im Arve-Wasser und besonders deutlich im dest. W. beobachtet. Die von Vogel (*Pogg.* **156**, (1875) 325 und *Ann. Phys.* (*Wied.*) *Beibl.* **7**, (1883) 532) in dem W. der blauen Grotte gefundene Bande wurde nicht wieder gefunden, so daß diese wohl von gelösten Substanzen herrührt. Siehe auch J. Aitken (*Ann. Phys. Beibl.* **7**, (1883) 372).

Für die Brechungsindizes des Wassers gegen Luft für verschiedene Strahlen und bei verschiedenen Temperaturen gibt J. W. Brühl (*Ber.* **24**, (1891) 644) folgende Tabelle:

t	K	Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ	H_δ
19.9°	1.32888	1.33088	1.33120	1.33305	1.33493	1.33720	1.34045	1.34239
23.7°	1.32881	1.33077	1.33091	1.33280	1.33468	1.33692	1.34016	—
25.3°	1.32852	1.33041	—	1.33249	1.33447	—	—	—
26.0°	—	—	1.33050	—	—	1.33625	—	—
27.0°	1.32820	1 33033	—	—	1.33428	—	—	—

Aeltere Angaben siehe bei Croullebois (*Compt. rend.* **70**, (1870) 847, 966 u. 1022; *Ann. Chim. Phys.* [4] 22, (1871) 139), ferner Jamin (*J. B.* **1856**, 138), Dale u. Gladstone (*Phil. Trans.* **1863**, 323); Rühlmann (*Pogg.* **132**, 1 und 177); Cornu (*Compt. rend.* **70**, (1870) 989). — Ueber den Einfluß des Druckes auf das Brechungsverhältnis des W. s. Mascart (*Pogg.* **153**, (1874) 154); G. Quinke (*Berl. Akad. Ber.* **1883**, 409); L. Zehnder (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **34**, (1888) 91). — Ueber die Veränderungen des Brechungsexponenten mit der Temperatur s. H. Dufet (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1221), C. Pulfrich (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **34**, (1888) 326).

Ueber die *innere Reibung* (*Viscosität*) des Wassers siehe: S. Koch (*Ann. Phys.* [2] **14**, (1881) 1); K. T. Slotte (*Ann. Phys.* [2] **20**, (1883) 257); P. de Heen (*Belg. Acad. Bull.* [3] **7**, (1884) 248); Röntgen (*Ann. Phys.* [2] 22, (1884) 510); Warburg u. Sachs (*Ann. Phys.* [2] 22, (1884) 518); O. E. Meyer (*Ann. Phys.* [2] 32, (1887) 642); J. F. Main (*Proc. R. S. London* 42, (1887) 329); M. Couette (*Compt. rend.* **107**, (1888) 388); L. Graetz (*Ann. Phys.* [2] **34**, (1888) 25); A. Mallock (*Proc. R. S. London* **45**, (1888) 126).

Ueber die *Kapillaritätskonstante* des Wassers siehe: R. Schiff (*Ber.* **15**, (1882) 2965); O. Rother (*Ann. Phys.* [2] **21**, (1884) 576); J. Traube (*J. pr. Chem.* [2] **31**, (1885) 514); C. Schall (*Ber.* **18**, (1885) 2032, 2042); W. F. Maggie (*Ann. Phys.* [2] **25**, (1885) 421).

Elektrische Leitfähigkeit und Dissoziation. — Wasser ist kein Elektrolyt. E. Bourgoin (*Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **17**, (1872) 244). — Die Leitfähigkeit des Wassers ist fast gleich Null. Bleekrode (*Ann. Phys.* [2] **3**, (1878) 161). — Das Leitvermögen des W. ist ungemein empfindlich gegen die geringsten Mengen von Verunreinigungen. Das unter den äußersten Vorsichtsmaßregeln erreichte Minimalleitungsvermögen k (auf Quecksilber bezogen) ist $k = 0.72 \cdot 10^{-10}$. Durch bloßes Stehen in einer Platinschale unter

dicht schließender Glasglocke stieg es in 5 Stunden auf den doppelten, in 20 Stunden auf den 5-fachen und in 44 Tagen auf den 40-fachen Wert. Kohlrausch (*Pogg. Ergbd.* 8, (1876) 1; **159**, (1876) 233). — Bei längerem Stehen in Glasgefäßen und bei Temperaturerhöhung nimmt die Leitfähigkeit des Wassers und Eises erheblich zu infolge der sich in steigendem Maße auflösenden alkalischen Bestandteile des Glases. Foussereau (*Compt. rend.* **99**, (1884) 80), Chevreul (*Compt. rend.* **99**, (1884) 82); vgl. Ayrton u. Perry (*Phil. Mag.* [5] **4**, (1877) 114; [5] **5**, (1878) 43) und Exner u. Goldschmiedt (*Ann. Phys.* [2] **4**, (1878) 417; *J. B.* **1878**, 144). Das Leitvermögen des im Vakuum destillierten Wassers verhält sich bei 18° zu dem des Quecksilbers wie 1 : 40 Millarden. Kohlrausch (*Ann. Phys.* [2] **24**, (1885) 48). Später (*Z. Physik. Chem.* **14**, (1894) 317; *C.-Bl.* **1894**, II. 265) erhielten Kohlrausch u. Heidweiller Wasser, das bei 18° die Leitfähigkeit $0.04 \cdot 10^{-10}$ besaß. Absolut reines W. müßte nach Kohlrausch's Berechnungen die Leitfähigkeit (18°) $0.0361 \cdot 10^{-10}$ besitzen. Die Differenz gegen die geringste beobachtete Leitfähigkeit rührt, wenn die Verunreinigungen Salze waren, von einer Beimengung von 0.00000004 g-Aequivalent im Liter her. Zutritt von Luft steigert die Leitfähigkeit auf das 10-fache; langer Stromschluß vermehrt sie auf das Doppelte. Diese Steigerung verschwindet aber nach dem Aufhören des Stromes von selbst. Der Temperaturkoeffizient des reinsten Wassers ist etwa 0.0532 für 1° (ber. 0.0581), der Temperaturkoeffizient der Verunreinigungen 0.02132. — Durch längere Berührung des W. mit platinierten Platinelektroden wird die Leitfähigkeit des W. erniedrigt, ohne daß die Elektroden nachher wieder absorbierte Substanz an das W. abgeben. Leitet man einen durch Aetzkalk von CO_2 befreiten starken Luftstrom durch das Widerstandsgefäß, so kann man das Leitvermögen auf $0.28 \cdot 10^{-6}$ herabdrücken. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* **42**, (1902) 193; *C.-Bl.* **1903**, I. 217). Siehe daselbst auch über die Aufbewahrung reinen Wassers. — Ueber den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit des W. s. noch E. Pfeiffer (*Ann. Phys.* [2] **31**, (1887) 831; *J. B.* **1887**, 302).

Die Menge des in 1 ccm W. vorhandenen dissoziierten Wassers ergibt sich zu 6.3×10^{-10} bis 44.7×10^{-10} g zwischen 0° und 50°. Es beträgt also die Dissoziationskonstante des Wassers bei 18° 0.8×10^{-7}, bei 25° 1.05×10^{-7}. Kohlrausch u. Heidweiller (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 317; *C.-Bl.* **1894**, II. 265). Frühere Berechnungen über die Dissoziation des W. siehe bei: Ostwald *Z. physik. Chem* **11**, (1893) 521); J. J. A. Wijs (*Z. physik. Chem.* **11**, (1893) 492; **12**, (1893) 514); Bredig (*Z. physik. Chem.* **11**, (1893) 829). — Ueber den Einfluß des Zusatzes von Aethylalkohol auf die elektrolytische Dissoziation des W. siehe R. Loewenherz (*Z. physik. Chem.* **20**, (1896) 283) und R. Luther (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 317).

Das *elektrochemische Aequivalent* des Wassers fand Kohlrausch (*Pogg.* **149**, 170; *J. B.* **1873**, 125) = 0.009476, um etwa 1.5 % größer als die bis dahin nach Weber (*Resultate des magnet. Vereins* **1840**, 91), Casselmann (*Diss. Marburg* **1843**, 63), Bunsen (*Ann. Chim. Phys.* [3] **8**, 33) und Joule angenommene Zahl.

Die *Diëlektrizitätskonstante* des Wassers bei 17° ist $\varepsilon = 81.7$. P. Drude (*Z. physik. Chem.* **23**, (1897) 267). — Die DEK des Eises in flüssiger Luft liegt zwischen 1.76 und 1.88. Behn u. Kiebitz (Boltzmann-*Festschrift* 610; *C.-Bl.* **1904**, I. 1320). — Siehe ferner: Gouy (*Compt. rend.* **106**, (1888) 541); Cohn u. Ahrons (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **33**, (1888) 13); Tereschin (*Ann. Phys* (*Wied.*) [2] **36**, (1889) 792); E. B. Rosa (*Phil. Mag* [5] **31**, (1891) 188); E. Cohn (*Sitz.-Ber. Berlin. Akad.* **1891**, 1037); Fr. Heerwagen *Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **48**, (1893) 35; **49**, (1893) 272); A. Franke (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **50**, (1893) 163).

Ueber die *Magnetisierungsfunktion* des W. siehe J. Schuhmeister (*Sitz.-Ber. Akad. Wien. math.-natw. Cl.* **83**, (1881) II. 45). — Ueber die Absorption der Sonnenstrahlung durch Wasser, A. Crova (*Ann. Chim. Phys.* [5] **19**, (1880) 167; *J. B.* **1880**, 102) und P. Desains (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1144; **95**, (1882) 433; *J. B.* **1882**, 178).

c) *Wasserdampf.* — Sowohl Eis als auch flüssiges Wasser verwandeln sich nach Maßgabe der jeweiligen Temperatur in farblosen Wasserdampf. Ueber die Tension des Wasserdampfes zwischen -19^0 und $+101^0$ siehe Broch (*Trav. et Mém. du Bur. internat. des Poids et Mes.* I. A, p. 33 (1881), wiedergegeben in Landolt u. Börnstein's Physikalisch-chemischen Tabellen), über die Tension des Wasserdampfes von 90 bis 230^0 s. Regnault (*Mém. de l'Acad.* **21**, (1847) 624 und Landolt u. Börnstein a. a. O.).

Die *latente Verdampfungswärme* des Wassers beträgt bei 100^0 536 Kal. Regnault (*Mém. de l'Acad.* **21**, (1847) 635); Andrews (*Pogg.* **75**, (1848) 501); Favre u. Silbermann (*Compt. rend.* **23**, (1846) 441; **29**, (1849) 449); *Ann. Chim. Phys.* [3] **37**, (1853) 461); Berthelot (*Compt. rend.* **85**, (1877) 646; *Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 550); Winkelmann (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **9**, (1880) 208, 358); Schall (*Ber.* **17**, (1884) 2199); Dieterici (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **37**, (1889) 494).

Die Wärmekapazität des Wasserdampfes bei konstantem Volum zwischen 0^0 und t^0 wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C = 5.91 + 0.00376\,t - 0.000000155\,t^2.$$

Mallard u. Le Chatelier (*Compt. rend.* **93**, (1881) 1014; *J. B.* **1881**, 1090). S. auch Berthelot u. Vieille (*Compt. rend.* **98**, (1884) 770, 852). — Die spez. Wärme des Wasserdampfes bei konstantem Druck ist 0.3787. J. M. Gray (*Phil. Mag.* [5] **13**, (1882) 337; *J. B.* **1882**, 111). Regnault (*Mém. de l'Acad.* **26**, (1862) 1); G. de Lucchi (*Ann. Phys. Beibl.* **6**, (1882) 221) hat das Verhältnis der beiden spez. Wärmen k des überhitzten Wasserdampfes bei 103 bis 104^0 zwischen 1.25 und 1.35 schwankend, im Mittel $k = 1.292$ gefunden. S. auch F. Beyme (*Ann. Phys. Beibl.* **9**, (1885) 503) und R. Cohen (*Ann. Phys.* [2] **37**, (1889) 628).

Ueber die innere Reibung des Wasserdampfes s. L. Meyer u. Schumann (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **13**, (1881) 1); Kundt u. Warburg (*Pogg.* **155**, (1875) 337) und J. Puluj (*Sitz.-Ber. Wien. Akad. math.-natw. Cl.* **78**, (1879) II. 279).

Die *kritische Temperatur des Wassers* berechnet Mendelejeff (*Pogg.* **141**, (1870) 618) zu ca. 580^0; O. Strauss (*Ann. Phys. Beibl.* **7**, (1883) 676) zu 370^0, den krit. Druck zu 195.5 Atm. Siehe dazu Dewar (*Chem. N.* **51**, (1885) 27). — Nach A. Nadejdin (*Ann. Phys. Beibl.* **9**, (1885) 721) ist die krit. Temp. 358.1^0, das krit. Volum 0.001874. Battelli (*Mem. della R. Acc. di Torino* [2] **41**, (1890); nach Landolt u. Börnstein's Tabellen) findet die Werte 364.2^0, 194.61 Atm., und 0.003864 für das krit. Volum, Cailletet u. Colardeau (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1489) 365.0^0 und 200.5 Atm. J. Traube u. G. Teichner (*Ann. Phys.* [4] **13**, (1904) 620) fanden durch direkte Beobachtung des Verschwindens und Wiedererscheinens des Meniskus in einem Quarzrohr die krit. Temp. $+374^0$.

Ueber die Beziehungen zwischen Druck, Temperatur und Dichte des gesättigten Wasserdampfes s. A. Winkelmann (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **9**, (1880) 208, 358); A. Wüllner u. O. Grotrian (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **11**, (1880) 545). — Der Dampfdruck des Eises ist geringer als der des Wassers von gleicher Temperatur. Ramsay u. Sydney Young (*Proc. R. S. London* **36**, (1884) 499). — Die bekannte Tatsache, daß Wasser, welches in einem Gefäß in ein siedendes Wasserbad eintaucht, nicht zum Sieden gelangt, sondern in seiner Temperatur mehrere Grade unter dem Siedep. bleibt, hat ihren Grund in der Verdampfung von Wasser. Wird das in einer Röhre eingetauchte W. mit Oel überschichtet, so steigt seine Temp. auf die des Wasserbades, und Dampfblasen entweichen durch das Oel. Ch. Tomlinson (*Proc. R. S. London* **37**, (1884) 113; *J. B.* **1884**, 185).

Einen Versuch zur Demonstration der volumetrischen Beziehung

zwischen flüssigem und gasförmigem Wasser siehe bei A. W. HOFMANN (*Ber.* **15**, (1882) 2656). — Der Siedep. des W. liegt im Vakuum des Kathodenlichts weit unterhalb des Gefrierpunktes. — Als Vorlesungsversuch läßt sich diese Tatsache demonstrieren, wenn man 2 Glaskugeln, von denen die eine halb mit W. gefüllt ist, durch ein weites gebogenes Rohr verbindet, den Apparat durch ein kleines, an dem Verbindungsstück angebrachtes Röhrchen evakuiert, dann dieses Röhrchen zuschmilzt und nunmehr die leere Kugel in fl. Luft eintaucht. Die Wasserdampftension wird hierdurch nahezu gleich Null, das W. in der zweiten Kugel erstarrt unter Aufwallen zu Eis von sehr niederer Temp., und das Eis sublimiert dann allmählich in die leere Kugel hinüber. E. ERDMANN (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 620; *C.-Bl.* **1904**, I. 1470).

Spektrum des Wasserdampfes. — JANSSEN (*Compt. rend.* **63**, (1866) 289. 411; *J. B.* **1866**, 76) hat das Absorptionsspektrum des Wasserdampfes auf die Weise erhalten, daß er zwischen eine intensive Gasflamme und den Spalt des Spektralapparates eine 37 m lange, luftleer gemachte und mit H_2O-Dampf von 7 Atm. Druck gefüllte, gegen Abkühlung geschützte Röhren einschaltete. Er beobachtete fünf Gruppen von Absorptionsstreifen im Rot und Gelb, die mit solchen FRAUNHOFER'schen Linien, die besonders bei niedrigem Sonnenstand sichtbar sind, übereinzustimmen schienen, und schließt, daß der Streifen a, der größere Teil von B, ferner C und zwei zwischen C und D gelegene durch den Wasserdampf der irdischen Atmosphäre veranlaßt werden. Ueber die durch den Gehalt der Atmosphäre an Wasserdampf hervorgerufenen tellurischen Linien des Sonnenspektrums s. noch JANSSEN (*Compt rend.* **56**, (1863) 538; **57**, (1863) 215; **60**, (1865) 213; *Instit.* **1864**, 380, 402; *Ann. Chim. Phys.* [4] **23**, (1871) 274; [4] **24**, (1871) 215); SECCHI (*Compt. rend.* **57**, (1863) 71; **59**, (1864) 182; *N. Arch. sc. phys. nat.* **28**, 49); KIRCHHOFF (*Ann. Chim. Phys.* [4] **1**, (1863) 396); J. P. COOKE d. j. (*Sill. Am. J. Sc.* [2] **41**, (1866) 178); ÅNGSTRÖM (*Compt. rend.* **63**, (1866) 647); DESLANDRES (*Compt. rend.* **100**, (1885) 854); LIVEING u. DEWAR (*Compt. rend.* **100**, (1885) 854) und E. LECHER (*Sitz.-Ber. Akad. Wien* **82**, (1881) II. 851; *J. B.* **1881**, 125).

LECOCQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **74**, (1872) 1050; *J. B.* **1872**, 141) veröffentlicht die Zeichnung eines Wasserdampfspektrums, welches erhalten wurde beim Durchgang des Induktionsfunkens durch ein mit sehr verdünntem Wasserdampf gefülltes Rohr. Man beobachtet schöne weiße Schichtungen, deren Licht sich in 4 hauptsächliche dicke neblige Streifen, die wohl dem Sauerstoff zuzuschreiben sind, und 2 schwache neblige auflöst. Von den Wasserstofflinien ist keine Spur vorhanden. — LIVEING u. DEWAR (*Proc. R. S. London* **33**, (1882) 274) geben die Abbildung des brechbareren Teils des Wasserspektrums wieder, das nach Photographien verschiedener, H_2O-Dampf enthaltender Flammen gezeichnet ist.

Die Absorption der strahlenden Wärme durch Wasserdampf finden E. LECHER u. J. M. PERNTNER (*C.-Bl.* **1880**, 577) im Gegensatz zu TYNDALL (*J. B.* **1867**, 69) unmeßbar klein. S. auch LECHER (*Sitz.-Ber. Wien. Akad. math.-natw. Cl.* **86**, (1882) II. 52). — Wasserdampf hat ein relativ beträchtliches Absorptionsvermögen für ultrarote Strahlen. RÖNTGEN (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **23**, (1884) 1 u. 259).

Ueber Beziehungen zwischen dem gasförmigen, flüssigen und festen Zustande des Wassers s. J. THOMSEN (*Proc. R. S. London* **22**, (1874) 27); RÜCKER (*Proc. R. S. London* **22**, (1874) 451; RÉGNAULT (*Mém. de l'Acad.* 1847).

Ueber die Adsorption von Wasserdampf durch feste Körper (Metall, Glas usw.) s. WARBURG u. IHMORI (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **27**, (1886) 481; **31**, (1887) 1006).

IV. *Zusammensetzung des Wassers.*

	Internationale Atomgewichte 1905		DUMAS Mittel.	ERDMANN u. MARCHAND. Mittel.	BERZELIUS u. DULONG. Mittel.	Volumverhältnis.
2H	2.016	11.190	11.11	11.13	11.1	Wasserstoffgas 2.0025
O	16.000	88.810	88.89	88.87	88.9	Sauerstoffgas 1.000
H_2O	18.016	100.000	100.00	100.00	100.0	

Siehe auch diesen Bd. S. 12 u. 13.

J. Thomsen (*Ber.* **18**, (1885) 1088; *J. B.* **1885**, 42) nimmt aus thermochemischen Gründen in Uebereinstimmung mit F. M. Raoult (*Ann. Chim. Phys.* [6] **4**, (1885) 401) an, daß das Molekulargewicht des flüssigen Wassers der Formel $(H_2O)_2$ entspreche. — Nach Ramsay u. Shields (*J. Chem. Soc. London* **68**, (1893) 1089) hat flüssiges Wasser die Zusammensetzung $(H_2O)_4$. — Das Molekulargewicht des in Essigsäure gelösten Wassers (nach der Gefrierpunktsmethode bestimmt) ist bei der größten angewandten Verdünnung (0.64 n.) nur wenig größer als der Formel H_2O entspricht, bei der größten angewandten Konzentration (ca. 12-fach n.) etwas größer als $(H_2O)_2$ entspricht. H. C. Jones u. G. Murray (*Americ. Chem. J.* **30**, (1903) 193; *C.-Bl.* **1903**, II. 927). — Die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von Wasser in flüssigem Cyanwasserstoff entsprechen der Formel H_2O. Lespieau (*Compt. rend.* **140**, (1905) 855; *C.-Bl.* **1905**, I. 1314). — S. ferner H. Witt (*Oefvers. K. Vetensk-Akad. Förhandl.* **1900**, 63; *C.-Bl.* **1900**, I. 946). Nernst (*Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen* **1903**, 75). W. Vaubel (*Chem.-Ztg.* **24**, (1900) 35, 371; *Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 395).

Ueber den Durchmesser des Wassermoleküls s. J. H. Jeans (*Phil. Mag.* 8, (1904) 692; *C.-Bl.* **1905**, I. 134).

Das Molekularvolum des Wassers bei seinem Siedep. ist 18.73. R. Schiff (*Gazz. Chim. Ital.* **11**, (1881) 517; *Ann. Chem.* **220**, (1883) 71, 278).

V. *Konstitution des Wassers.* — A. Ganswindt (*Pharm. C.-H.* **32**, (1891) 291) will dem Wasser die Konstitutionsformel H-(OH) geben, wegen der Ungleichheit der beiden H-Atome bei der Zersetzung des Wassers durch Na, C_2H_5J, PCl_3. — Nach J. W. Brühl (*Ber.* 28, (1895) 2866) kommt dem Wasser die Konstitutionsformel $H\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}}\cdot H$ mit vierwertigem, ungesättigtem Sauerstoff zu. Es zeige von allen bekannten Stoffen kein einziger die Kriterien des Ungesättigtseins in so ausgesprochenem Maße, als gerade das Wasser. Für das Vorhandensein zweier ungesättigter Valenzen spreche die Hygroskopizität der Körper, die Existenz der Hydrate und Kristallverbindungen und die lösende und dissoziierende Wirkung des Wassers. Vgl. auch Würtz (*La théorie atomique, Paris* 1879, S. 243).

VI. *Zersetzungen des Wassers.* — 1. *Dissoziation bei hohen Temperaturen.* — Das W. ist eine ungemein beständige Verbindung. Die Dissoziation des Wasserdampfes ist selbst bei der Verbrennungstemp. des Knallgases (ca. 3300°) immer noch gering. Mallard u. Le Chatelier (*Compt. rend.* **93**, (1881) 1076; *J. B.* **1881**, 1092). Ueber 2000° konnte noch keine Spur von Dissoziation beobachtet werden. Mallard u. Le Chatelier (*Compt. rend.* **93**, (1881) 1014; *J. B.* **1881**, 1090).

Aus Wasserdampf, welchen H. Sainte-Claire Deville (*Compt. rend.* **45**, (1857) 857; *J. B.* **1857**, 58; *N. Arch. sc. phys. nat.* **9**, 51; *J. B.* **1860**, 25; *Compt. rend.* 56, 195; *J. B.* **1863**, 27) durch ein glühendes unglasiertes Thonrohr leitete, diffundierte mehr H als O und ließ sich gesondert ansammeln. Oder es wurde ein rascher Strom von Wasserdampf, mit einem indifferenten Gase (CO_2) gemischt, durch ein glühendes Rohr getrieben, in welchem Falle die durch Dissoziation getrennten Elemente des W., teilweise wenigstens an der Wiedervereinigung behindert, in dem austretenden CO_2 nachgewiesen werden konnten. Ein anderer Versuch Devilles bestand darin, daß er in einem Porzellanrohr konaxial ein Metallrohr anordnete, durch welches ein Strom kalten W. floß, während das Porzellanrohr zum Glühen erhitzt wurde. Indem er nun durch den zwischen beiden Röhren gebildeten Raum W.-Dampf streichen ließ, dissoziierte das W. an dem rotglühenden Rohr und ein Teil der getrennten Gase, in Berührung mit der

kalten W.-Röhre schnell abgekühlt und so gehindert, sich wieder in W. zurückzuverwandeln, konnte in dem ausgetretenen W.-Dampf ohne Schwierigkeit erkannt werden (nach A. W. HOFMANN (*Ber.* **23**, (1890) 3310)). DEVILLE schloß aus diesen Versuchen, daß die Dissoziation des W.-Dampfes schon bei Silberschmelzhitze beginnen und über 2500° vollständig sei. Es scheint jedoch, daß bei den Versuchen DEVILLE's der Zerfall des W. unter dem Einfluß der erhitzten Gefäßwandungen oder des beigemengten CO_2 erfolgte.

W.-Dampf wird durch einen elektrisch glühenden Platindraht zersetzt. Ein Platinkügelchen, beinahe zum Schmelzen erhitzt und in W. getaucht, entwickelt Knallgas. GROVE (*Phil. Mag.* [3] **31**, (1847) 20, 91, 96; *J. B.* **1847/48**, 326). Beim Eingießen von geschmolzenem Platin in W. entwickelt sich reichlich Knallgas. DEVILLE (*Compt. rend.* **45**, (1857) 857; *J. B.* **1857**, 58). Eine Anordnung zur Demonstration der Zerlegung des W.-Dampfes in Knallgas durch eine elektrisch weißglühende Platinspirale s. bei A. W. HOFMANN (*Ber.* **23**, (1890) 3315).

2. *Durch Elektrizität.* — Reines W. wird seiner geringen elektrischen Leitfähigkeit wegen (s. S. 111) durch den elektrischen Strom nicht in seine Bestandteile zerlegt. Dagegen treten bei der Elektrolyse verd. wäßriger Lsgn. einiger Elektrolyte (H_2SO_4, PO_4H_3, K_2SO_4 usw.) an den Elektroden O und H als Zersetzungsprodukte auf, und zwar genau in dem Volumverhältnisse, in dem die beiden Gase im W. miteinander verbunden sind. Weil überdies der gelöste Elektrolyt keine Veränderung zu erleiden scheint, bezeichnet man diesen Vorgang als elektrolytische Wasserzersetzung. Gleichwohl ist anzunehmen, daß primär nicht das W., sondern der Elektrolyt durch den Strom zersetzt wird. So ist z. B. H_2SO_4 in verd. wäßriger Lsg. in die Ionen H·H· und SO_4'' zerfallen. Erstere wandern unter dem Einfluß des Stromes zur Kathode und werden dort unter Entladung als H_2-Gas frei. Die SO_4''-Ionen wandern zur Anode, werden dort entladen und setzen sich, da sie in unelektrischem Zustande nicht existenzfähig sind, mit W. um nach: $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$. — Eine wäßrige Lsg. von KOH enthält die Ionen K· und OH'; erstere setzen sich nach ihrer Entladung an der Kathode um nach: $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$; letztere an der Anode nach: $2OH = H_2O + O$. In beiden angeführten Beispielen entsprechen die Volumina der entwickelten Gase dem Volumverhältnis derselben im Wasser; sie sind aber nur sekundäre Produkte der Elektrolyse. — Vorlesungsversuche zur Demonstration der W.-Zersetzung durch Elektrolyse s. A. W. HOFMANN (*Ber.* **15**, (1882) 2656); WOODWARD (*Chem. N.* **26**, (1872) 97); RIDOUT (*Phil. Mag.* [5] **9**, (1880) 439).

PERROT (*Compt. rend.* **46**, (1858) 180; **47**, (1858) 359; *J. B.* **1858**, 69) fand, wie früher schon GROVE (*Phil. Mag.* [3] **31**, (1847) 20, 91, 96; *J. B.* **1847/48**, 326), daß der W.-Dampf durch den elektrischen Funken zersetzt wird. Bei der Zerlegung durch die Funken einer Induktionsmaschine war das am negativen Pole entwickelte Gas Knallgas mit einem Ueberschuß an H, das am positiven Pole entw. Gas Knallgas mit einem Ueberschuß an O. PERROT schließt, es habe neben einer einfachen Spaltung des W. durch die hohe Temp. auch, in untergeordnetem Maße, elektrolytische Zerlegung desselben stattgefunden. Von letzterer war nichts bemerkbar, als der W.-Dampf durch die Funken einer Reibungselektrisiermaschine zerlegt wurde. Ueber die Zerlegung des W.-Dampfes durch elektrische Funken s. auch BERTHELOT (*Bull. Soc. Chim. Paris* **13**, (1870) 1, 90); D. L. CHAPMAN u. F. AUSTIN LIDBURY (*J. Chem. Soc. London* **81**, (1902) 1301). A. W. HOFMANN (*Ber.* **23**, (1890) 3310) gibt einen Apparat an, mit welchem sich die Zerlegung des W.-Dampfes in H und O und die Wiedervereinigung dieser Gase zu H_2O durch elektrische Funken leicht demonstrieren läßt.

Die elektrische Ausströmung findet auch durch den W.-Dampf hindurch statt und zersetzt ihn dabei. P. u. A. THÉNARD (*Compt. rend.* **76**, (1873)

1508; *J. B.* **1873**, 119); s. auch DEHÉRAIN u. MAQUENNE (*Compt. rend.* **93**, (1881) 895, 963, 1021; *J. B.* **1881**, 100).

Siehe ferner noch: GLADSTONE u. TRIBE (*Phil. Mag.* [4] **44**, (1872) 73; *Am. Chemist.* **3**, (1872) 12); BOEHM (*Ber.* **6**, (1873) 551); F. EXNER (*Sitz.-Ber. Wien. Akad. math.-natw. Cl.* **77**, (1878) II. 655); BARTOLI (*Ann. Phys. Beibl.* **2**, (1878) 566, 612); WRIGHT u. REMIE (*Phil. Mag.* [5] **9**, (1880) 237, 331); TOMMASI (*Compt. rend.* **93**, (1881) 638, 790, 792, 846); BERTHELOT (*Compt. rend.* **93**, (1881) 661, 757); HELMHOLTZ (*Sitz.-Ber. Berlin. Akad.* **1887**, 749); STREINTZ (*C.-Bl.* **1881**, 307); CHAPMAN u. LIDBURY (*J. Chem. Soc. London* **81**, (1902) 1301). —

3. *Durch Einwirkung von Metallen und von Kohlenstoff.* — Hierbei wird das W. unter B. von Oxyden bzw. Hydroxyden und freiem H zerlegt (s. Wassergas, S. 73). Die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden reagieren schon bei gewöhnlicher Temp., die übrigen Metalle und C erst bei mehr oder weniger gesteigerter Temperatur. Näheres hierüber s. unter Bildung und Darstellung von H und bei den betreffenden Metallen.

Ueber die Demonstration der Zerlegung des Wassers durch Na s. A. W. HOFMANN (*Ber.* **15**, (1882) 2656), durch Fe bzw. Mg s. LEFFMANN (*Chem. N.* **42**, (1880) 118); STOLBA (*J. B.* **1879**, 174); RAMANN (*Ber.* **14**, (1881) 1433); ROSENFELD (*Ber.* **15**, (1882) 160). — Ueber die Zersetzung des W. durch Al bei Gegenwart von Jod s. GLADSTONE u. TRIBE (*Chem. N.* **42**, (1880) 2).

4. Die Halogene F, Cl, Br vereinigen sich mit W. unter B. von Halogenwasserstoff und freiem O. Fluor entwickelt schon bei gew. Temp. aus W. ozonisierten O. MOISSAN (s. diesen Bd. S. 35). — Ueber die Einw. von Cl auf H_2O s. S. 7, ferner BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **5**, (1875) 323), über die Einw. von Br auf H_2O: EDER (*Monatsh. Chem.* **6**, (1885) 495). —

5. Beide Bestandteile des Wassers treten in neue Verbindungen beim Erhitzen mit Phosphor oder Schwefel über 200° oder beim Zusammenbringen des Wassers mit PCl_3, PCl_5, Kaliumphosphid u. a. —

VII. *Verbindungen des Wassers; Hydrate.* — Das Wasser, nach A. WERNER (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete d. anorg. Chemie*, Braunschweig 1905) als Oxyd eine Verbindung erster Ordnung, da es durch Vereinigung von nur zwei Elementen gebildet ist, hat die Fähigkeit, sich mit einigen Elementen sowie mit zahllosen Verbindungen erster und höherer Ordnung (Oxyden, Halogeniden, Sulfaten, Nitraten usw.) zu Verbindungen höherer Ordnung, den *Hydraten*, zu vereinigen. Das an sich nur in geringem Maße elektrolytisch dissoziierte W. (s. S. 112) erfährt bei dem Additionsvorgang, namentlich bei der Addition an Oxyde oft eine bedeutende Verstärkung der elektrolytischen Dissoziation, und es werden die entstandenen Hydrate, je nachdem sie in wäßriger Lösung H- oder OH-Ionen bilden, als Sauerstoffsäuren oder als Basen bezeichnet. Verbindungen des W. mit anderen Stoffen, die in wäßriger Lsg. keine oder andere als H- oder OH-Ionen bilden, werden schlechtweg als Hydrate bezeichnet.

1. *Verbindungen mit einfachen Stoffen.* Z. B. Chlorhydrat: $Cl_2 + 8H_2O$; Bromhydrat: $Br_2 + 10H_2O$.

2. *Sauerstoffsäuren und Basen.*

a) *Säuren.* — W. vereinigt sich mit den meisten Oxyden der Metalloide und mit den sauerstoffreichsten Oxyden einiger Metalle zu Sauerstoffsäuren. Z. B. $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$; $P_2O_5 + H_2O = 2PO_3H$; $PO_3H + H_2O = PO_4H_3$ usw.

Hierbei findet — nach WERNER (*l. c.* S. 41) erst sekundär — im Sinne der Valenzlehre eine Umlagerung der Atome statt:

$$O_2S{=}O + O\begin{matrix}H\\H\end{matrix} = O_2S\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix},$$

und das Wasser ist in dem gebildeten Hydrat nicht mehr als solches, sondern als „Konstitutionswasser“ vorhanden, d. h. das gebildete Hydrat

kann nicht entwässert werden, ohne daß der Aufbau (die Konstitution) des Moleküls zerstört wird.

Wie mit Oxyden, so vereinigt sich H_2O auch mit anderen Verbindungen z. B. mit Halogeniden zu Säuren. So vereinigt sich z. B. $AuCl_3$ mit W. zu Goldchloridhydrat $AuCl_3,OH_2$, das als Säure fungiert. Mit Platinchlorid bildet W. folgende Säuren:

$$Cl_4Pt(OH_2)_2 \quad , \quad {Cl_2 \atop (HO)_2}Pt(OH_2)_2 \quad , \quad {Cl \atop (HO)_3}Pt(OH_2)_2 .$$

Tetrachloroplatinsäure, Dichloroplatinsäure, Monochloroplatinsäure.

Das Endglied der Reihe bildet die Platinsäure $(HO)_4Pt(OH_2)_2$.

b) *Basen.* — W. verbindet sich mit den Oxyden der Metalle und mit den Hydriden einiger Metalloide (bzw. mit organischen Derivaten solcher Verbindungen) wie N, P, S zu Basen. Z. B. $K_2O + H_2O = 2KOH$; $BaO + H_2O = Ba(OH)_2$; $NH_3 + H_2O = NH_4OH$. Auch hier findet wie bei den Säurehydraten nach der Valenztheorie eine Umlagerung der Atome statt.

3. *Durch Einlagerung gebildete Hydrate.*

Als solche bezeichnet Werner (*l. c.* S. 132) die nicht unter 1. und 2. inbegriffenen Verbindungen und teilt sie ein in

a) *Aquometallammoniaksalze.* Sie leiten sich von den Metallammoniaken durch Einlagerung von H_2O an Stelle von Säureresten wie Cl,NO_3 usw. ab. Z. B.

$$(H_3N)_3Co{<}{Cl \atop {Cl \atop Cl}} \; , \; \left[(H_3N)_3Co{<}{OH_2 \atop {Cl \atop Cl}}\right]Cl \; , \; \left[(H_3N)_3Co{<}{OH_2 \atop {OH_2 \atop Cl}}\right]{Cl \atop Cl} \; , \; \left[(H_3N)_3Co{<}{OH_2 \atop {OH_2 \atop OH_2}}\right]{NO_3 \atop {NO_3 \atop NO_3}}$$

Anhydrische Form, — Monohydrat (Dichrosalz), — Dihydrat Chlorodiaquotriamminkobaltchlorid, — Trihydrat Triaquotriamminkobaltnitrat.

Aber auch die NH_3-Gruppen der Metallammoniake sind durch H_2O substituierbar; man kennt z. B. folgende Reihe:

$$\left[Co(NH_3)_6\right]X_3 \; , \; \left[Co{OH_2 \atop (NH_3)_5}\right]X_3 \; , \; \left[Co{(OH_2)_2 \atop (NH_3)_4}\right]X_3 \; , \; \left[Co{(OH_2)_3 \atop (NH_3)_3}\right]X_3 \; , \; \left[Cr{(OH_2)_4 \atop (NH_3)_2}\right]X_3 .$$

Durch Ersatz sämtlicher NH_3-Gruppen durch H_2O gehen die Aquometallammoniake über in die

b) *Hydrate* oder *Hexaaquometallsalze*, die nur H_2O im komplexen Radikal enthalten. Beispiele hierfür sind:

$[Ni(OH_2)_6]X_2$ ($X = Cl, J, NO_3, ClO_3, BrO_3, JO_3$ usw.);
$[Co(OH_2)_6]X_2$ ($X = Cl, ClO_3, BrO_3, {}^1/_2S_2O_3, NO_3, {}^1/_2SeO_4$ usw.);
$[Fe(OH_2)_6]Cl_3$, $[Al(OH_2)_6]Cl_2$, $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ usw.

Diese Hexahydrate sind sehr oft die wasserhaltigsten der betreffenden Metallsalze.

c) *Hydrate mit Doppelwassermolekülen* nennt Werner die wasserreichsten Hydrate gewisser Metallsalze, die nicht 6, sondern 12 Mol. H_2O (oder allgemein genau zweimal soviel Wassermoleküle als die einfachen Hydrate) enthalten. Z. B. die Alaune

$\overset{III}{Me}(SO_4)_2\overset{I}{R} + 12H_2O$ bzw. $[\overset{III}{Me}(H_4O_2)_6](SO_4)(SO_4R)$, $[Mg(OH_2)_{12}]PtCl_6$, $[Zn(OH_2)_{12}](AuCl_4)_2$.
Da das W. in flüssigem Zustande zum großen Teil aus Doppelmolekülen bestehe (s. S. 115), sei anzunehmen, daß es sich auch als $(H_2O)_2$ an der Bildung von Hydraten beteiligen kann.

d) *Hydrate mit verschieden gebundenen Wassermolekülen.* Es gibt Hydrate, in denen höchst wahrscheinlich nur ein Teil des Wassers an das Metallatom, ein anderer Teil aber an den Säurerest gebunden ist. Dies scheint z. B. bei den Sulfaten der Vitriolreihe der Fall zu sein, die bekanntlich nicht wie die anderen Salze der betr. Metalle mit 6, sondern mit 7 Mol. W. kristallisieren. Die Auffassung, daß das siebente H_2O-Molekül der Sulfate an den Sulfatrest gebunden ist, findet eine Stütze in der Möglichkeit, den

Schwefelsäurerest durch Einführung von Metallen oder Radikalen, deren Sulfate wasserfrei kristallisieren, so zu verändern, daß ihm die Bindefähigkeit für das siebente H_2O-Mol. abgeht. Führt man K_2SO_4 oder $(NH_4)_2SO_4$ in die Vitriole ein, so erhält man Doppelsulfate mit 6 Mol. H_2O. Z. B.

$$\left[Fe(OH_2)_6\right]\begin{matrix}.SO_4\\ .H_2O\end{matrix} \rightarrow \left[Fe(OH_2)_6\right]\begin{matrix}.SO_4NH_4\\ .SO_4NH_4\end{matrix}.$$

Auch andere Beobachtungen weisen auf eine verschiedene Bindung des siebenten H_2O-Mol. hin, so z. B. die, daß die Dissoziationsspannungen der Sulfate von Mg, Ni und Co eine schwächere Bindung des siebenten H_2O-Moleküles ergeben. Ferner zeigen noch zablreiche andere Salze genau denselben Unterschied in der Zusammensetzung, wie er zwischen Sulfaten und anderen Salzen (Chloriden) der zweiwertigen Metalle besteht (z. B. $CoCl_2 + 6H_2O$, $ZnCl_2 + 6H_2O$; $CoSO_4 + 7H_2O$, $ZnSO_4 + 7H_2O$ usw.). Aus diesen Beobachtungen schließt Werner, daß bei der Diskussion der Konstitution der Hydrate, die Verteilung der Wassermoleküle auf die basischen und sauren Bestandteile der Salzmoleküle nicht unberücksichtigt bleiben darf. Nach Werner (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, Braunschweig 1905).

4. *Kristallwasser und Konstitutionswasser.*

Das Wasser, welches ein Stoff bei seiner Kristallisation aus wäßriger Lösung unter Hydratbildung aufnimmt, wird allgemein auch als *Kristallwasser* bezeichnet. Die Tatsache, daß ein Hydrat mit mehreren Molekülen Kristallwasser bisweilen ein Molekül fester gebunden enthält als die übrigen, ist schon sehr lange bekannt. Dieses inniger gebundene Wasser welches durch Salze ersetzt werden kann (vgl. oben d), unterschied Graham (*Ann. Pharm.* **20**, (1836) 141) von dem eigentlichen Kristallwasser und dem durch Basen ersetzbaren basischen Wasser (z. B. in SO_3---H_2O) als *salinisches Wasser* oder *Konstitutionswasser*. Liebig (*Ann. Pharm.* **26**, (1838) 144) nannte es *Halbhydratwasser*. — Bittersalz ($MgSO_4.7H_2O$) verliert 6 Mol. W. schon bei 132°, das siebente erst bei 238°. — Dieses Konstitutionswasser ist nur als inniger gebundenes Kristallwasser zu betrachten, so wie die 5 Mol. W. im oktaedrischen Borax inniger gebundenes Kristallwasser sind, als die weiteren 5 Mol., die beim gewöhnlichen Borax hinzutreten. Gmelin. — Erlenmeyer (*Ber.* **2**, (1869) 249) betrachtet die Halbhydratwasser enthaltenden Salze nicht als neutrale Salze im gewöhnlichen Sinne, sondern als einerseits basische, andererseits saure Salze, d. h. als Salze, welche sowohl an der Säure als an der Basis Hydroxyle enthalten, die noch nicht zur Anhydridbildung (Neutralisation) gelangt sind. Das seines Kristallwassers beraubte Bittersalz z. B. würde sein: $HO.SO_2.O.Mg.OH$. Beim Austreiben des Halbhydratwassers durch Erhitzen entsteht neutrales Salz im gewöhnlichen Sinne: $HO.SO_2.O.Mg.OH = H_2O + MgSO_4$. Die Ersetzung des Halbhydratwassers durch ein Salz geschieht in folgender Weise: $HO.SO_2.O.Mg.OH + KCl = H_2O + K.O.SO_2.O.MgCl$. — In anderen Salzen ist Basishydrat- und Halbhydratwasser zugleich enthalten.

Nach P. Groth (*Einleitung in die chemische Krystallographie*, Leipzig 1904 S. 70) lassen sich die sog. „Kristallwasserverbindungen“ nicht von denjenigen trennen, welche sog. „Konstitutionswasser“ enthalten. Die Schwierigkeiten, welche bisher die Unterscheidung des Kristall- und Konstitutionswassers gemacht hat, fallen fort, wenn man sich (wie Werner, s. oben) die Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle des W. ebenso als Bestandteile der Kristallstruktur denkt, wie die übrigen Atome. Es wird dann auch verständlich, daß im allgemeinen bei dem Wasserverlust durch Ver-

witterung ein Zerfall der Kristallstruktur eintritt, ebenso aber auch, daß in gewissen Fällen ein Teil der bei der Verwitterung entstehenden Wassermoleküle erst bei bestimmten höheren Temperaturen austritt, wie es bei den Vitriolen der Fall ist. Ohne weiteres erklärlich ist dann auch die häufige einfache Beziehung der Anzahl der W.-Mol. zu der Anzahl der gleichartigen Atome im Salzmolekül und infolgedessen zur Symmetrie des Kristallbaues.

Bei der von GROTH adoptierten Theorie der Kristallstruktur „ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß die Atome der wasserfreien Verbindung, besonders solcher von hohem Molekulargewicht, im Kristallbau nähere Atomgruppen bilden, zwischen denen sich die Atomgruppen des W. derart befinden, daß auch nach ihrer Entfernung durch höhere Temperatur die regelmäßige Struktur, wenn auch mit geänderten physikalischen Eigenschaften, erhalten bleibt; alsdann müßte den letzteren Atomgruppen eine besonders leichte Beweglichkeit zugeschrieben werden. Ein solches Verhalten zeigen nun in der Tat nach den Untersuchungen von MALLARD, G. FRIEDEL u. a. die *Zeolithe*, deren Wassergehalt bei einer bestimmten Temperatur von dem Drucke des W.-Dampfes in der umgebenden Luft abhängt und, wenn aus dem Kristall entfernt, in feuchter Luft wieder aufgenommen oder auch durch H, H_2S, NH_3, CO_2 oder Alkohol ersetzt werden kann. Ein ähnliches Verhalten fand TAMMANN auch für die Hydrate des Magnesiumplatincyanürs". (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 319; *Ann. Phys.* (*Wied.*) **63**, (1898) 16). — S. auch SOHNCKE (*Z. f. Krystall.* **14**, 443); A. E. TUTTON (*Z. f. Kryst.* **27**, (1896) 278); O. LEHMANN (*Flüssige Kristalle*, 1904).

Eine Zusammenstellung der neueren Arbeiten über die natürlich vorkommenden Hydrate und Zeolithe findet sich bei C. DOELTER (*Physikalisch-Chemische Mineralogie*, Leipzig 1905, S. 168—180 u. 254). Daraus ergibt sich, daß die Zeolithe eine merkwürdige von den Hydraten verschiedene Körperklasse bilden und unter dem Namen „*Körper vom Zeolithtypus*" abzusondern sind. Zeolithe können nicht mit gewöhnlichen Salzhydraten, wie $Na_2SO_4.10H_2O$, $CdSO_4.2H_2O$, $KAl(SO_4)_2.12H_2O$, bezüglich ihres Wassergehaltes identifiziert werden. Während diese bei der Entwässerung im festen Aggregatzustande ausschließlich solche Phasen durchschreiten, welche dem chemischen Grundgesetz der einfachen und multiplen Proportionen gehorchen, so daß jede derselben ein kleinzahliges Multiplum eines Grammoleküls W. pro Grammolekül Anhydrid enthält, können die Zeolithe unter Beibehaltung ihrer Homogenität kontinuierlich W. abgeben; die Ausgangssubstanz durchläuft dabei unendlich viele Phasen, die im allgemeinen keine einfache Rationalzahl für die Menge der mit einem Grammolekül Anhydrid vereinigten Grammoleküle W. ergeben. In feuchter Luft nehmen die entwässerten Zeolithe wieder ihr W. auf. Wenn man den entwässerten, erkalteten Zeolithkristall mit etwas kaltem W. übergießt, so dekrepitiert er mit großer Vehemenz und wird in Staub verwandelt. Ebenso wie W. nehmen entwässerte Zeolithe wieder über 100° NH_3, A., H, Luft, CO_2, H_2S, $SiCl_4$, CCl_3H, CS_2 und auch Färbemittel auf. Das W. der Zeolithe tritt also anscheinend nicht in das chemische Molekül ein, sondern imprägniert das Kristallmolekül wie einen Schwamm.

Die Salze, welche Kristallwasser enthalten, verlieren es: a) durch Erwärmen. Die meisten, besonders die wasserreicheren schmelzen bei raschem Erhitzen in ihrem Kristallwasser, d. h. es bildet sich eine gesättigte Lösung eines Hydrates mit geringerem Wassergehalt. Bei weiterem Erhitzen verdampft das W. unter Kochen und treibt, wenn das geschmolzene Salz zähe ist, dasselbe zu einer schwammigen Masse auf (Borax, Alaun). Andere, weniger W. enthaltende, oder weniger darin lösliche Salze ($CaSO_4.2H_2O$, $CdSO_4.{}^8/_3H_2O$) verwandeln sich beim Erhitzen unter Beibehaltung ihrer Gestalt, von außen nach innen fortschreitend, in eine undurchsichtige zerreibliche Masse. Nur wenige wasserhaltige Salze zeigen beim Erhitzen Verknistern. — Die Wasserabgabe kristallwasserhaltiger Salze bei Temperatursteigerung ist eine Dissoziationserscheinung fester Körper; die Dissoziationsspannung steigt mit der Temperatur. Die Dissoziation ist entweder eine stufenweise (bei den Hydraten mit Umwandlungspunkt) oder eine bis zu vollständiger Entwässerung kontinuierlich fortschreitende (Zeolith- und Magnesiumplatincyanür-Typus).

b) Die *verwitternden* (oder fatiszierenden) Salze verlieren ihr W. schon bei gewöhnlicher Temp., wenn sie sich in Luft von einem gewissen Grade der Trockenheit befinden, und gehen hierbei in einen undurchsichtigen,

zerreiblichen Zustand über. — Die Affinität des Salzes zum W. wird hierbei überwunden durch die disponible Spannkraft des W.-Dampfes, d. h. durch den Unterschied zwischen dem Druck des in der Luft bereits enthaltenen W.-Dampfes und der dem W. bei der obwaltenden Temp. zukommenden Dampfspannung. Je fester daher ein Salz sein Kristallwasser zurückhält, desto größer muß dieser Unterschied sein. — Manche Salze verwittern nur dann, wenn ihre Oberfläche verletzt ist; das Verwittern geht von der geritzten Stelle aus; so halten sich $Na_2CO_3, 10H_2O$ — $Na_2HPO_4, 12H_2O$ und $Na_2SO_4, 10H_2O$ in unverletztem Zustande jahrelang in einer offenen Schale. Faraday (*Pogg.* **33**, (1834) 186).

c) Auch Einsenken der w.-haltigen Kristalle in Fll., welche das Salz nicht lösen, aber Affinität zum W. haben, führt sie in einen undurchsichtigen, verwitterten Zustand über. — $FeSO_4.7H_2O$ unter konz. H_2SO_4. — Nach F. Rinne (*Jahrb. Min.* **1897**, I. 41; II. 30) entzieht stärkste konz. H_2SO_4 in der Kälte dem Heulandit (einem Zeolithen) zwei Mol. H_2O, wobei weitgehende optische Veränderungen mit Hilfe des polarisierten Lichtes sich beobachten lassen. Bis auf den Verlust der 2 Mol. H_2O bleibt das Mineral unter der Einwirkung der Säure in seinem chemischen Bestand unberührt (Doelter, l. c. 178).

Wenn entwässerte Salze in gepulvertem Zustande längere Zeit an feuchter Luft liegen, nehmen sie aus derselben unter günstigen Umständen ihren vollen Wassergehalt wieder auf. — Geglühtes Na_2CO_3, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $NiSO_4$ und $Na_4P_2O_7$ nehmen ihr Kristallwasser vollständig wieder auf.

Ein aus wäßriger Lösung kristallisierendes Salz kann je nach der Temp. und Konzentration der Mutterlauge ohne und mit W. anschießen, in letzterem Falle auch mit einer kleineren oder größeren Anzahl von H_2O-Molekülen. Je heißer und konzentrierter die Lösung ist, desto geringere Neigung hat das Salz, W. aufzunehmen; je kälter und verdünnter die Lösung ist, desto wasserreichere Kristalle entstehen. Mit dem verschiedenen, nach bestimmten Atomverhältnissen sich ändernden Wassergehalt ändern sich Kristallform und andere Eigenschaften; so nimmt Härte und D. eines Salzes mit steigendem W.-Gehalt ab. — $Sr(NO_3)_2$ kristallisiert bei warmem Abdampfen der wäßrigen Lösung wasserfrei in regulären Oktaedern, aus verdünnterer Lösung in der Kälte in schiefen rhombischen Säulen mit 5 H_2O. — Das Kristallwasser ist wohl zu unterscheiden von dem zufällig in wechselnder Menge in den Salzen eingeschlossenen Verknisterungswasser, welches auf deren Kristallform keinen Einfluß hat.

Der Wassergehalt der aus Lösungen sich ausscheidenden Hydrate wird auch beeinflußt von den Lösungsgenossen; der osmotische Druck und damit der Dampfdruck des Lösungsmittels ist natürlich ein anderer, wenn in der Lösung ein zweites Salz neben dem ersten vorhanden ist. So wird z. B. durch Zusatz von NaCl der Kristallwassergehalt von $Na_2SO_4.10H_2O$ oder $CaSO_4.2H_2O$ erniedrigt: es bildet sich Thenardit (Na_2SO_4) bzw. Anhydrit ($CaSO_4$). (Vgl. Retgers (*Jahrb. Min.* **1891**, I. 276); W. Spring u. M. Lucion (*Z. anorg. Chem.* **1892**, II. 195) und Doelter (l. c. 169).)

Nach den Untersuchungen Demarçay's (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1860) über die Hydrate des Thoriumsulfates hat jedes Hydrat seine ihm eigentümliche Löslichkeit. Die Hydrate des Magnesiumplatincyanürs zeigen dieselbe Erscheinung. Buxhoevden u. Tammann (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 319).

Nach Fr. Guthrie (*Chem. N.* **30**, (1874) 237; *J. B.* **1874**, 41) besitzt jedes in Wasser lösliche Salz die Fähigkeit, sich in einem bestimmten Verhältnis mit W. zu vereinigen zu einer festen Verbindung von bestimmter Kristallform und bestimmtem Schmelz- und Erstarrungspunkt. Solche nur unter 0° bestehende Körper nennt er *Kryohydrate.* So verbindet sich z. B. NaCl mit 10.5 Mol. H_2O und wird damit bei —23° fest, NH_4Cl erstarrt bei —15° mit 12 Mol. H_2O. Es scheinen die Kryohydrate vom niedrigsten Erstarrungspunkt am wenigsten Wasser zu besitzen. Die Erstarrungstemp. eines Kryohydrates und die niedrigste Temp. der Kältemischung des betr. Salzes mit Eis sind identisch. (*Phil. Mag.* [4] **49**, (1875) 1, 206, 266; [5] **1**, (1876) 354, 446; [5] **2**, (1876) 211; [5] **6**, (1878) 35, 105; [5] **18**, (1884) 22, 105; *Chem. N.* **31**, (1875) 137; *J. B.* **1875**, 66, 67; **1876**, 48; **1878**, 55, 57; **1884**, 133). — A. H. Church (*Chem. N.* **33**, (1876) 203; *J. B.* **1876**, 168) bezeichnet als Kryohydrate solche Verbindungen.

in welchen das W. nur bei niederen Temp. festgehalten wird, als *Hygrohydrate* und *Barohydrate* solche, die ihr W. nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit, bzw. nur unter dem gewöhnlichen Luftdruck behalten. —

Die wasserhaltigen Salze zeigen beim Verwittern konstante Dissoziationsspannungen, und zwar ist die Spannkraft des Kristallwassers von der Menge des verwendeten Salzes und dem den Dämpfen gebotenen Raum unabhängig, vorausgesetzt, daß die entwickelte Wassermenge genügt, um jenen Raum unter den obwaltenden Umständen mit Dampf zu sättigen. G. WIEDEMANN (*J. pr. Chem.* [2] **9**, (1874) 338; *Pogg.* **153**, (1874) 610; *J. B.* **1874**, 104); DEBRAY (*Compt. rend.* **79**, (1874) 890); MÜLLER-ERZBACH (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **23**, (1884) 607; *J. B.* **1884**, 131); A. NAUMANN (*Ber.* **7**, (1874) 1573) konnte jedoch beim Entwässern des Kupfervitriols eine konstant bleibende Spannung für eine bestimmte Temperatur nicht beobachten. S. auch A. F. WEINHOLD (*Pogg.* **149**, (1873) 217) und KRAUT (dieses Handbuch, 6. Aufl. Bd. I. Abt. 1, 397). — Durch den Gewichtsverlust (über konz. H_2SO_4) bei der Verdampfung können geringe Unterschiede in der Dampfspannung sowohl von unverbundenem als chemisch gebundenem Wasser sicherer und genauer erkannt werden als durch barometrische Messung; für die Bestimmung sehr geringer Dampfspannungen ist die Wägungsmethode allein brauchbar. W. MÜLLER-ERZBACH (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **25**, (1885) 357; **31**, (1887) 75; **32**, (1887) 313; *Ber.* **20**, (1887) 137, 2974; **21**, (1888) 2222, 3538; *Compt. rend.* **104**, (1887) 1511, 1799). Vgl. auch LESCOEUR (*Bull. Soc. Chim.* [2] **47**, (1887) 377). — Nach TAMMANN (*Ann. Phys.* [2] **33**, (1888) 322; *J. B.* **1888**, 190) liefert die dynamische Methode MÜLLER-ERZBACH's, nach welcher die verdampften Wassermengen den Dampfspannungen der Hydrate proportional sein sollen, keine brauchbaren Resultate; siehe dazu MÜLLER-ERZBACH (*Ann. Phys.* [2] **34**, (1888) 1047; *J. B.* **1888**, 191).

Letzterer hat nach seiner dynamischen Methode sehr zahlreiche wasserhaltige Verbindungen untersucht (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 1; *Ber.* **22**, (1899) 3181); nach den beobachteten Aenderungen in den Dampfdruckkurven der Salze unterscheidet er zwischen fester und lockerer gebundenem Wasser, unter der Voraussetzung, daß die Dampfspannung des W. durch die Verbindung umsomehr vermindert, je fester das W. gebunden ist. Bezüglich der Volumkontraktion bei der Verbindung des W. ergab sich, daß bei festen Körpern alle stärksten Kontraktionen mit der stärksten Verminderung des Dampfdruckes und die schwächsten Kontraktionen mit den geringsten Verminderungen desselben zusammentreffen, während bei den flüssigen Verbindungen des W. Kontraktion und Spannungsabnahme in regelmäßiger Abstufung sich begleiten (*Versammlg. Deutsch. Naturf. u. Aerzte* **63**, (1890) II. 87; *C.-Bl.* **1891**, I. 691). Siehe dazu F. W. CLARKE (*Sill. Amer. J. Sci.* [3] **8**, (1874) 428), L. SCHNEIDER (*Monatsh. Chem.* **11**, (1890) 166); ferner MÜLLER-ERZBACH (*Z. physik. Chem.* **17**, (1895) 446). — Später (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 134) empfiehlt MÜLLER-ERZBACH eine neue (statische) Methode zur Dampfdruckmessung von Kristallwasser. Nachdem man den Dampfdruck eines Salzes annähernd bestimmt hat (s. Original), ermittelt man durch Tastversuche genau die Konzentration des H_2SO_4, über welcher das Salz weder eine Zunahme noch eine Abnahme seines Gewichts erfährt. Dann ist der Dampfdruck des Salzes mit dem der Säure identisch. Siehe hierzu noch LESCOEUR u. MATHURIN (*Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **50**, (1888) 35); LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1888) 378; [6] **19**, 1890) 35). Ueber die Dissoziation wasserhaltiger Salze s. noch H. PRECHT u. KRAUT (*Ann. Chem.* **178**, (1875) 129).

Nach A. E. NORDENSKJÖLD (*Ber.* **7**, (1874) 475) ist der Einfluß des Kristallwassers auf die Kristallform viel geringer als gewöhnlich angenommen wird; nach S. SURAWICZ (*Ber.* **27**, (1894) 1306) bedingt die Hydratisation im allgemeinen eine Verminderung der kristallographischen Symmetrie, folglich auch eine wesentliche Veränderung der thermischen, optischen und anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Ueber Kristall- und Konstitutionswasser siehe ferner noch: v. KOBELL (*Pogg.* **141**, (1870) 446; *J. pr. Chem.* [2] **2**, (1870) 228); F. MOHR (*Ber.* **4**, (1871) 156); LASPEYRES (*Jahrb. Min.* **1873**, 159); BECQUEREL (d. ä.) (*Compt. rend.* **77**, (1873) 84, 1130; **78**, (1874) 89, 1169); NICOL (*Phil. Mag.* [5] **15**, (1883) 91; [5] **18**, (1884) 179); W. H. PERKIN (*Chem. N.* **54**, (1886) 203); RAMMELSBERG (*Mineralchemie* (1875) 35).

5. *Wässerige Lösungen.*

Das Wasser nimmt mehrere einfache Stoffe, wie Jod, Brom, Chlor, die meisten Säuren, die Alkalien, viele Salze und Doppelsalze, sowie organische Verbindungen in sich auf und bildet damit, je nach dem Verhältnisse, *konzentriertere* und *verdünntere* Lösungen. Sie lassen sich in solche trennen, bei welchen das Wasser einen gasförmigen Körper, und in solche, bei welchen es einen tropfbar flüssigen oder festen Körper in sich aufnimmt.

a) Das Wasser verschluckt sämtliche *Gasarten.*

1 Volum W. absorbiert bei 0° und 760 mm Druck Volumina Gas:

O_2	0.04890	Winkler, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **24**, (1891) 3602.
	0.04961	Bohr u. Bock, *Ann. Phys.* (*Wied.*) **44**, (1891) 318.
Atm. Luft	0.02881	Winkler, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **34**, (1901) 1408.
	0.02936	
H_2	0.02153	Timofejew, *Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 141.
	0.0203	Bohr u. Bock, *Ann. Phys.* (*Wied.*) **44**, (1891) 318.
	0.02148	Winkler, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **24**, (1891) 89.
N_2	0.02388	Bohr u. Bock (*l. c.*).
	0.02348	Winkler, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **24**, (1891) 3602.
A	0.053	Winkler, Landolt-Börnstein, **3.** Aufl. (1905) 601.
	0.05780	Estreicher, *Z. physik. Chem.* **31**, (1899) 176.
He	0.01500	Estreicher, (*l. c.*).
Cl_2	4.610	Bakhuis Roozeboom, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **3**, (1884) 64.
Br_2	60.5	Winkler, *Chem.-Ztg.* **23**, (1899) 687.
N_2O	1.3052	Bunsen u. Pauli.
	1.048	bei +5°, Geffcken, *Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 257.
NO	0.07381	Winkler, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **34**, (1901) 1408.
NH_3	1298.9	Raoult, *Ann. chim. phys.* [5] **1**, (1874) 262.
HCl	517.0	Bakhuis Roozeboom, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **3**, (1884) 104.
	506.5	Roscoe-Dittmar, *Liebigs Ann.* **112**, (1859) 327.
HBr	611.6	Bakhuis Roozeboom, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **3**, (1884) 103.
SO_2	79.789	Bunsen u. Schönfeld, *Lieb. Ann.* **95**, (1855) 1.
H_2S	4.3706	Bunsen u. Schönfeld.
	4.686	Fauser, *Math. u. naturw. Ber. aus Ungarn* **6**, (1888) 154.
H_2Se	über 3	Berzelius.
PH_3	0.1122	Dybkowsky.
	0.125	Dalton.
CO	0.03537	Winkler, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **34**, (1901) 1408; *Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 171.
	0.03287	Bunsen u. Pauli.
CO_2	1.713	Bohr u. Bock, *Ann. Phys.* (*Wied.*) **44**, (1891) 318.
	1.7967	Bunsen u. Pauli.
COS	1.333	Winkler, Landolt-Börnstein, *Physik. Chem. Tab.* **3.** Aufl. (1905) 602.
CH_4	0.05563	Winkler, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **34**, (1901) 1408.
	0.05449	Bunsen u. Pauli.
C_2H_6	0.09874	Winkler, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **34**, (1901) 1408.
	0.0871	Bunsen u. Pauli.
C_2H_4	0.226	Winkler, Landolt-Börnstein, *Physik. chem. Tabellen*, **3.** Aufl. (1905) 604.
C_3H_6	0.4465	v. Than, *Lieb. Ann.* **123**, (1862) 187.
C_2H_2	1.73	Winkler, Landolt-Börnstein, *Physik. chem. Tabellen*, **3.** Aufl. (1905) 604.

(nach Landolt-Börnstein (*Physikalisch-chemische Tabellen*, **3.** Aufl. (1905) 599—608). Siehe ferner: E. Reichard (*Arch. Pharm.* [3] **6**, (1875) 193) und Wiedemann (*Ann. Phys.* (*Wied.*) **17**, (1882) 349).

b) Die Auflösung *tropfbarflüssiger und fester Körper* in W. erfolgt teils unter Wärmeentwicklung, teils unter Wärmeabsorption. — Stoffe, welche aus der Luft das dampfförmige W. an sich ziehen, um sich darin aufzulösen, nennt man *zerfliessliche* (deliqueszierende) Stoffe. Derartige Verbindungen, wie KOH, NaOH, BaO, SrO, CaO, konz. H_2SO_4, P_2O_5, $Ca(NO_3)_2$, Kaliumacetat, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, gebrannter Gips u. a. nehmen auch aus anderen Gasarten Wasserdampf auf und dienen daher zur Entwässerung von Gasen.

Die Lehre von den Eigenschaften der gelösten Stoffe bildet einen wichtigen Teil der theoretischen Chemie. Hier kann nur soviel erwähnt werden, daß sich die gelösten Stoffe im allgemeinen in einem eigentümlichen Zustande befinden, der sich dem Gaszustande weitgehend vergleichen läßt. Diejenigen Stoffe, deren wäßrige Lösungen unter gleichzeitiger Zerlegung (Elektrolyse) den elektrischen Strom leiten — es sind dies die salzartigen

Stoffe mit Einschluß der Säuren und Basen — und die deshalb als *elektrolytische Leiter* oder *Elektrolyte* bezeichnet werden, nehmen eine Sonderstellung ein. Sie sind in wäßriger Lösung nicht mehr als solche vorhanden, sondern mehr oder weniger vollständig in ihre Bestandteile oder *Ionen* gespalten. Diese Erscheinung, die *elektrolytische Dissoziation*, bedingt die Reaktionsfähigkeit der wäßrigen Lösungen. Die Gegenwart von W. ist deshalb für das Zustandekommen sehr vieler chemischer Reaktionen erforderlich.

Trockenes AgCl wird im Lichte nicht geschwärzt; trockenes Jodkaliumstärkepapier nicht gebräunt. Trockenes HCl-Gas rötet nicht blaues Lackmuspapier und zersetzt geschmolzenes $AgNO_3$ nur spurenweise, trockenes MnO_2 dagegen stärker.

Löst man $AgNO_3$ in wasserfreiem Aether oder in Benzol und leitet einen Strom trockenen HCl-Gases hindurch, so entsteht kein Niederschlag von AgCl. Auch aus einer Lösung in wasserfreiem Alkohol wird Silber durch HCl-Gas nicht gefällt. $HgCl_2$ wird aus einer Lösung in abs. Alkohol durch wasserfreies H_2S-Gas nicht als HgS gefällt. Es bildet sich nur eine geringe Menge eines grünen Niederschlags, der vielleicht eine Doppelverbindung von Chlorid und Sulfid ist. Bei Zusatz von nur wenig H_2O entsteht sofort ein schwarzer N. von HgS. R. E. Hughes (*Phil. Mag.* [5] **35**, (1893) 531; *C.-Bl.* **1893**, II. 139). Unabhängig von H. B. Baker (*Chem. N.* **67**, (1893) 263; s. auch ds. Bd. S. 17) hat auch Hughes festgestellt, daß trockener HCl sich nicht mit trockenem NH_3 zu NH_4Cl vereinigt. S. auch die auf S. 26 zitierten Abhandlungen Moritz Traube's, sowie S. 95 u. 98 oben (Knallgas). Ueber den Einfluß des W. auf die Verbrennung s. S. 17.

VIII. *Physiologische Wirkungen des Wassers.* — Reines destilliertes Wasser ist ein Protoplasmagift, da es den Zellen durch Osmose Salze entzieht. Auch natürliches Wasser von geringer Leitfähigkeit (z. B. Gletscherwasser) kann schädlich wirken. H. Koeppe (*Dtsche med. Wchschr.* **24**, (1898) 624; *C.-Bl.* **1898**, II. 1278), J. Loeb (Pflüger's *Archiv* **97**, (1903) 394; *C.-Bl.* **1903**, II. 454). — Die hier und da beobachtete giftige Wirkung des destillierten Wassers auf Pflanzen rührt von Metallspuren her (Cu, Pb, Zn), welche aus den Destillationsgefäßen stammen. Sie läßt sich durch Destillation aus Glasgefäßen beseitigen. O. Loew (*Landw. Jahrb.* **20**, (1891) 235); E. Schulze (*Landw. Jahrb.* **20**, (1891) 236).

B. WASSERSTOFFSUPEROXYD H_2O_2.

Thénard. *Ann. Chim. Phys.* 8, 306; **9**, 51, 94, 314, 441; **10**, 114, 335; **11**, 85, 208; **50**, 80; z. T. auch *Schw.* **24**, 257; **65**, 439. *N. Tr.* **3**, 1, 60, 72, 80; **3**, 2, 373, 378; **4**. 2, 37, 40; *Gilb.* **64**, 1; vgl. auch Thénard. *Traité de Chim.* éd. 4. T. 2, 41.

Schönbein. *J. pr. Chem.* **75**, 73, 99; *J. B.* **1858**, 54, 56; *J. pr. Chem.* **77**, 129, 269 u. 276; **78**, 63; **79**, 71; *Pogg.* **109**, 134; *J. B.* **1859**, 61; *J. pr. Chem.* **81**, 1 u. 257; *J. B.* **1860**, 104; *J. pr. Chem.* **80**, 257, 280; *J. B.* **1860**, 66; *Pogg.* **112**, 445; *J. B.* **1861**, 94; *Anal. Zeitschr.* **1**, 440; *J. pr. Chem.* **86**, 65; *J. B.* **1862**, 48 u. 556; *Ann. Pharm. Suppl.* **2**, 211; *J. pr. Chem.* **89**, 14; *J. B.* **1863**, 143 u. 156; *J. pr. Chem.* **92**, 150; **93**, 60; *J. B.* **1864**, 127; *J. pr. Chem.* **98**, 257 u. 280; **99**, 11; *J. B.* **1866**, 102; *J. pr. Chem.* **100**, 469; **102**, 145; *J. B.* **1867**, 132; *J. pr. Chem.* **101**, 321; *N. Repert. Pharm.* **18**, 364; *Basl. Verhdlg.* **4**, 401; *J. pr. Chem.* **105**, 219; *J. B.* **1868**, 145.

Schöne. *Ber.* **7**, (1874) 1693; **10**, (1877) 482, 561, 874, 1028; **12**, (1879) 346; **13**, (1880) 623, 627, 1503, 1508; **26**, (1893) 3011; **27**, (1894) 1233; *Ann. Chem.* **192**, (1878) 257; **193**, (1878) 241; **195**, (1879) 228; **196**, (1879) 58, 239; **197**, (1879) 137; *Z. anal. Chem.* **1879**, 133; **33**, (1894) 137; *Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **29**, (1878) 538; *Chem. N.* **43**, (1881) 149, 249.

MORITZ TRAUBE. *Ber.* **15**, (1882) 222, 659, 2421, 2434; **17**, (1884) 1062, *Ref.* 295; **18**, (1885) 1890; **19**, (1886) 1111, 1115; **20**, (1887) 3345; **22**, (1889) 1496, 1518; **26**, (1893) 1471, 1476; *Sitz.-Ber. Berlin. Akad.* **1887**, II. 1041; *Patentbl.* **10**, (1889) 599; *Gesammelte Abhandlungen, Berlin* 1899.

WOLFFENSTEIN. *Ber.* **27**, (1894) 3307; **28**, (1895) 2265; **34**, (1901) 2430.

W. SPRING. *Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 424; *C.-Bl.* **1895**, II. 858; *Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 205; *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* [3] **29**, (1895) 363; **30**, (1895) 32.

BRÜHL. *Ber.* **28**, (1895) 2847; **30**, (1897) 162; **33**, (1900) 1709.

RICHARZ. *Ann. Phys.* (*Wied*) [2] **24**, (1885) 183; **31**, (1887) 912; *Ber.* **21**, (1888) 1669, 1675, 1682; *Z. physik. Chem.* **20**, (1896) 147; *Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 75.

BERTHELOT. *Compt. rend.* **86**, (1878) 71; **90**, (1880) 333, 572, 897; **92**, (1881) 895; **95**, (1882) 8; **132**, (1901) 897; *Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, (1880) 176; [7] **11**, (1897) 217, 223; *Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **34**, (1880) 135.

BACH. *Compt. rend.* **116**, (1893) 1145; **119**, (1894) 286, 1218; *Ber.* **27**, (1894) 340; **33**, (1900) 1506, 3111; **34**, (1901) 3851; **35**, (1902) 158.

BACH u. CHODAT. *Ber.* **35**, (1902) 1275, 2466, 3943; **36**, (1903) 600, 606, 1756; **37**, (1904) 36, 1342, 3785, 3985.

BAEYER u. VILLIGER. *Ber.* **32**, (1899) 3625; **33**, (1900) 124, 126, 858, 1569, 2479, 2488, 3387; **34**, (1901) 738, 749, 755, 762, 853, 2769.

A. R. LEEDS. *Ann. of the New-York Acad. of Sci.* **1**, 363; **3**, 137; *Chem. N.* **41**, (1880) 138; **50**, (1884) 215 (Literaturzusammenstellung).

Zusammenfassende Aufsätze über H_2O_2 s. A. H. MASON (*Pharm. J. Trans.* [3] **11**, (1881) 704); G. E. DAVIS (*Chem. N.* **39**, (1879) 221).

Nomenklatur. — *Oxydiertes Wasser, Sauerstoffwasser, Wasserstoffsuperoxyd.* THÉNARD. *Hydroperoxyd*, BAEYER u. VILLIGER (*Ber.* **33**, (1900) 2479); siehe dort auch über die Nomenklatur der Derivate des Wasserstoffperoxyds. — M. TRAUBE (*Ber.* **19**, (1886) 1115) schlägt für die Superoxyde (des K, Na, Ba, Sr, Ca usw.), die mit verd. Säuren H_2O_2 geben, und überhaupt für alle Derivate des H_2O_2 die Bezeichnung *Holoxyde* vor (von *ὅλος* = ganz), da sie Verbindungen des ungeteilten Sauerstoffmoleküls seien (s. S. 135). — SCHÖNBEIN hatte derartige Verbindungen als *Antozonide* bezeichnet (s. diesen Bd. S. 47 unten).

I. *Vorkommen.* — Im Gewitterregen. SCHÖNBEIN (*N. Repert. Pharm.* **18**, 364); W. SCHMIDT (*J. pr. Chem.* **107**, 60); STRUVE (*Compt. rend.* **68**, 1551); HOUZEAU (*Compt. rend.* **66**, 314; *J. B.* **1868**. 146; *Compt. rend.* **70**, 519) konnte im Schnee- und Regenwasser, wie in natürlichem oder künstlichem Tau kein Wasserstoffperoxyd entdecken, auch nicht, nachdem dieselben durch Ausfrieren konzentriert waren. — GOPPELSRÖDER (*J. pr. Chem.* [2] **4**, (1871) 139, 383; *Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 259); EM. SCHÖNE (*Ber.* **7**, (1874) 1693) fand in den meisten bei Moskau gefallenen Regenwässern und sehr häufig im Schnee H_2O_2. Die Menge schwankte zwischen 0.04 und 1 mg in 1 l Regenwasser. In natürlichem Tau und Reif fand SCHÖNE niemals H_2O_2, dagegen im künstlich kondensierten Tau. Nach SCHÖNE's Berechnung enthielt 1 l Luft während der Beobachtungszeit durchschnittlich 0.000000000407 g oder 0.000000268 ccm dampfförmiges H_2O_2. Ueber die Beziehungen zwischen dem H_2O_2-Gehalt und der Tages- und Jahreszeit, sowie zu meteorologischen Verhältnissen siehe das Original. Später (*Ber.* **10**, (1877) 482, 561, 874, 1028; *J. B.* 1878, 200) vervollständigte SCHÖNE seine Beobachtungen und zieht folgende Schlüsse: in den unseren Untersuchungen zugänglichen Schichten der Atmosphäre tritt eine um so größere Menge dampfförmigen Wasserstoffperoxydes auf, je höher sowohl während des Tages als auch während des Jahres die Sonne sich über den Horizont erhebt, und je weniger Hindernisse die Sonnenstrahlen auf ihrem Wege durch die Atmosphäre antreffen. Die in der atmosphärischen Luft gefundene Menge H_2O_2 ist höchst gering. Im Laufe eines ganzen Beobachtungsjahres sind in 600 kg Regen und Schnee nur 110 mg H_2O_2 auf 1 qm niedergefallen; in der Luft selbst ist die Menge noch geringer. S. ferner: SCHÖNE (*Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **29**, (1878) 538; *Ber.* **12**, (1879) 346; **13**, (1880) 1503, 1508. — Nach L. ILOSVAY DE NAGY ILOSVA (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **2**, (1889) 360, 377) ist die Gegenwart von H_2O_2 in der Luft sehr zweifelhaft; er glaubt, daß die angeblichen H_2O_2-Reaktionen durch die salpetrige Säure in der Luft hervorgerufen werden. S. noch (*Ber.* **27**, (1894) 920); SCHÖNE (*Ber.* **26**, (1893) 3011; **27**,

(1894) 1233; *Z. anal. Chem.* **33**, (1894) 137) hält jedoch dem gegenüber an seinen Beobachtungen und Schlüssen fest. — Aus den Untersuchungen von S. Kern (*Chem. N.* **37**, (1878) 35; *J. B.* **1878**, 201) über das Vorkommen von H_2O_2 im Regenwasser von St. Petersburg geht hervor, daß im allgemeinen die von Polarwinden herrührenden Regen ärmer an H_2O_2 sind als die, welche südliche Winde mit sich bringen.

J. Clermont (*Compt. rend.* **80**, (1875) 1591) hat mittels des Schönbeinschen Reagenses (KJ, Stärkekleister und Ferrosalz) in verschiedenen Pflanzensäften (Tabak, Weinstock, verschiedene Latticharten) H_2O_2 nachgewiesen. — G. Bellucci (*Gazz. Chim. Ital.* 8, (1878) 392; *J. B.* **1878**, 948; *Ber.* **12**, (1879) 136) hat im Gegensatz dazu in Pflanzensäften kein H_2O_2 gefunden; er schreibt die von Clermont beobachtete Blaufärbung teils dem in den Pflanzensäften enthaltenen Tannin, teils der allmählichen Einwirkung des Luftsauerstoffes zu. S. auch Griessmayer (*Ber.* **9**, (1876) 835) und Schaer (*Ber.* **9**, (1876) 1068); P. Bert u. P. Regnard (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1383); A. Béchamp (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1601); Gad (*Verhandl. physiol. Ges. Berlin* **1886/87**, Nr. 5). — C. Wurster (*Ber.* **19**, (1886) 3195; **21**, (1888) 921, 1525) behauptete ein Vorkommen von H_2O_2 in lebenden Pflanzenzellen. Dagegen äußerten Bokorny (*C.-Bl.* **1888**, 766) und O. Löw (*Physiol. Ges. München* 92—94; *C.-Bl.* **1889**, I. 221) Bedenken. Das von Wurster als Reagens auf aktiven Sauerstoff angewandte Tetramethylparaphenylendiaminpapier färbe sich durch so viele Stoffe, daß es gewagt sei, aus einer so leicht eintretenden Oxydation auf H_2O_2 zu schließen. Bei der durch Kartoffel oder Aepfel herbeigeführten Reaktion dürfte es sich um Spuren von chinonartigen Körpern handeln, die gleichfalls blaufärbend wirken. Ein weiterer Irrtum sei die von Wurster wiederholte Meinung, H_2O_2 sei die Ursache der von O. Löw u. Bokorny (*Pringsh. Jahrb. wiss. Bot.* **17**, 2) beschriebenen Silberreduktion durch lebende Zellen. Siehe noch Th. Bokorny (*Ber. Bot.* **7**, (1889) 275; *C.-Bl.* **1889**, II. 615) und Wurster (*Ber.* **22**, (1889) 1910).

Nach T. L. Phipson (*Chem. N.* **50**, (1884) 37, 288; *J. B.* **1884**, **1430**) ist die Respiration der Pflanzen bedingt durch einen in den Zellen vor sich gehenden chemischen Prozeß zwischen CO_2 und H_2O_2. — A. Bach (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1145; **119**, (1894) 286) erklärt das Vorkommen von H_2O_2 in grünen Pflanzen folgendermaßen: Bei der Reduktion der CO_2 durch die assimilierende Pflanze bildet sich zunächst Formaldehyd und Perkohlensäure, welch letztere in CO_2 und H_2O_2 und schließlich in CO_2, H_2O und O zerfällt:

$$3H_2CO_3 = CH_2O + 2H_2CO_4$$
$$2H_2CO_4 = 2CO_2 + 2H_2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + O.$$

Auch bezüglich des Ursprungs des atmosphärischen H_2O_2 nimmt Bach (*Ber.* **27**, (1894) 340) an, daß das CO_2 der Luft bei Gegenwart von W. durch die Einwirkung der Sonnenstrahlen eine Zersetzung in Formaldehyd und Perkohlensäure erleide, welch letztere dann nach obiger Gleichung weiter zerfällt. — Nachdem Bach (*Compt. rend.* **119**, (1894) 286) gefunden, daß keines der bis dahin zur Erkennung von H_2O_2 empfohlenen Reagenzien einen sicheren und unbestreitbaren Nachweis des Superoxydes in den Pflanzen gestattet, empfiehlt er (*Compt. rend.* **119**, (1894) 1218) folgende Reaktion: 5 ccm einer Lösung, die 0.03 g $K_2Cr_2O_7$ und 5 Tropfen Anilin im Liter enthält, bringt man in ein Reagensrohr mit 5 ccm der zu prüfenden Lösung und 1 Tropfen einer 5 $^0/_0$ igen Oxalsäurelösung. Bei Gegenwart von Peroxyd tritt rotviolette Färbung auf. Auf diese Weise geprüft, zeigten von 25 untersuchten Pflanzen 18 einen Gehalt an H_2O_2. — Bei einer Nach-

prüfung fand J. Cho (*Bull. College of Agric. Tokyo* 2, 225; *C.-Bl.* 1896, I. 114), daß die rötliche Färbung nur dort auftrat, wo Blätter Verletzungen zeigten, so daß das 0.1 % Oxalsäure haltende zur Extraktion benutzte Wasser in die Zellen eindringen konnte. Die Färbung trat aber mit gleicher Intensität auf, wenn der Auszug mit 0.5 g Platinschwarz auf 20 ccm 24 Stunden in Berührung gewesen war, ehe das Bach'sche Reagens zugegeben wurde, während H_2O_2 in 0.1 %iger Lösung unter gleichen Bedingungen so vollständig zersetzt wurde, daß mit dem Reagens keine Färbung mehr erhalten wurde.

Nach der Bach-Engler'schen Theorie (s. ds. Bd. S. 28) sind bei allen langsamen Oxydationen als primäre Oxydationsprodukte Peroxyde anzunehmen, die sich in den meisten Fällen mit H_2O zu H_2O_2 umsetzen. Da nun die in der lebenden Zelle stattfindenden Verbrennungen Erscheinungen der langsamen Oxydation sind, müssen auch hier notwendigerweise H_2O_2 bzw. Peroxyde als Zwischenprodukte angenommen werden. R. Chodat u. A. Bach (*Ber.* 35, (1902) II. 1275). Der Einwand O. Loew's (*U. S. Dep. of Agriculture, Rep.* Nr. 68 (1901) u. *Ber.* 35, (1902) II. 2487), daß die Gegenwart der Katalase (eines das H_2O_2 katalysierenden Fermentes) in den Zellen das Auftreten von H_2O_2 unwirksam mache, wurde durch die Beobachtung von Bach u. Chodat (*Ber.* 36, (1903) 1756) beseitigt, daß die Katalase aus substituierten Hydroperoxyden, wie z. B. aus Baeyer u. Villiger's Aethylhydroperoxyd C_2H_5,O_2,H keinen Sauerstoff entwickelt. Hydroperoxyd wird zwar durch Katalase zersetzt; ist aber gleichzeitig Peroxydase (ein in den Zellen vorhandenes Ferment, welches das H_2O_2 ähnlich wie Ferrosulfat aktiviert) vorhanden, so vermag die Katalase nur den nicht von der Peroxydase für Oxydationszwecke in Anspruch genommenen Teil des H_2O_2 zu katalysieren. Es gelang auch Bach u. Chodat (*Ber.* 35, (1902) II. 2466) die Peroxydbildung in lebenden Pflanzen mit ziemlicher Sicherheit nachzuweisen: Beim Behandeln des frisch ausgepreßten, stark oxydasehaltigen Saftes von Lathraea squamaria mit einem Luftstrom unter tropfenweisem Zusatz von 1 % Barytwasser erhielten sie nämlich einen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Zersetzen mit verdünnter Säure die Hydroperoxydreaktion mit Titanschwefelsäure nicht zeigte, dagegen Kaliumjodidstärkepapier sofort und sehr intensiv bläute. Da salpetrige Säure nicht vorhanden war, konnte die Jodausscheidung nur von einem acylierten Hydroperoxyde herrühren (vgl. Baeyer u. Villiger, *Ber.* 33, (1900) 858 u. 1569). Siehe ferner Bach u. Chodat (*Ber.* 35, (1902) 3943; 36, (1903) 600, 606); 37, (1904) 36, 1342, 3785, 3985).

Wasserstoffsuperoxyd findet sich in Aether, der an der Luft bei Gegenwart von W. dem Sonnenlichte ausgesetzt war (bzw. bildet es sich aus ozonisiertem Aether beim Schütteln mit angesäuertem Wasser). Schönbein; v. Babo (*J. B.* 1863, 135); Kingzett (*J. Chem. Soc. London* 37, (1880) 792); Buchner (*Ber.* 18, (1885) 376). Legler (*Ber.* 18, (1885) 3343) konnte H_2O_2 in Aetherproben, welche oxydierend wirkende Substanz enthielten, nicht mit voller Sicherheit nachweisen. — H_2O_2 ist im Speichel enthalten. C. Wurster (*Ber.* 22, (1889) 1901). Bezüglich der H_2O_2-Bildung bei der Autoxydation des Aethers fanden Dunstan u. Dymond (*Chem. N.* 61, (1890) 237; *J. Chem. Soc. London* 57, (1890) 574, 988; *C.-Bl.* 1890, I. 1050; II. 84; 1891, I. 133), daß Aether sich mit Sauerstoff im Dunkeln bei höherer, im Sonnenlichte bei niederer Temperatur verbindet, und daß das entstehende Aethylsuperoxyd sich mit Wasser unter Bildung von H_2O_2 umsetzt; letzteres kann sich aber nur in geringer Menge — bis 0.1 % — ansammeln, weil es durch die gleichzeitig gebildeten Oxydationsprodukte des Aethers zerstört wird. S. auch Richardson (*Chem. N.* 60, (1889) 255; *C.-Bl.* 1890, I. 81).

II. *Bildung.* — 1. *Bei der Zersetzung der Superoxyde der Alkali- u. Erdalkalimetalle durch verdünnte Säuren*: $BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2$. Thénard. — A. Vogel (*J. pr. Chem.* 1, 448) erhielt aus gereinigtem Braunstein oder Bleisuperoxyd und mit der achtfachen Menge Wasser verdünnter rauchender H_2SO_4, Lampadius (*J. pr. Chem.* 17,

36) aus Bleisuperoxyd und sehr verd. H_2SO_4 bei 0° eine Lakmus bleichende Flüssigkeit, was indessen wohl auf einen Chlorgehalt der H_2SO_4 zurückzuführen sein dürfte. GMELIN.

2. *Bei der Elektrolyse schwefelsäurehaltigen Wassers.* — Die Bildung wird begünstigt durch größeren Säuregehalt und niedrige Temperatur der Flüssigkeit, durch starke Ströme, kleine Polflächen; sie wird nicht ganz, aber nahezu, verhindert durch Anwendung einer Säure von höchstens 1.1 spez. Gew., gewöhnliche Temperatur und große Polflächen. MEIDINGER (*Ann. Pharm.* **88**, 57; *J. B.* **1853**, 282). LE BLANC (*Compt. rend.* **75**, (1872) 170). — Die Bildung von Wasserstoffperoxyd bei der Elektrolyse des Wassers wird durch Erwärmen über 60° bei geringem Schwefelsäurezusatz gänzlich verhindert. BUNSEN (*Pogg.* **91**, 621; *J. B.* **1854**, 298). Vgl. auch SCHÖNBEIN (*Pogg. Ann.* **65**, 161), C. HOFFMANN (I, 492), TYNDALL (*On heat. etc. London* **1863**, 362). — RUNDSPADEN (*Ann. Pharm.* **151**, 306) fand nur Spuren von Wasserstoffperoxyd, jedoch bei Anwendung einer Säure von 1.1 spez. Gew., was also den Angaben MEIDINGER's nicht widerspricht. — Die bei der Elektrolyse H_2SO_4-haltiger Lösungen sich bildende oxydierende Substanz ist gewöhnlich Ueberschwefelsäure; neben dieser tritt H_2O_2 nur auf bei Anwendung von Schwefelsäure, welche weniger als 2 Mol. H_2O auf 1 Mol. H_2SO_4 enthält. BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 71; *J. B.* **1878**, 201). — Nach M. TRAUBE (*Ber.* **15**, (1882) 2434) bildet sich H_2O_2 nur am *negativen* Pol und nur, wenn Sauerstoff*gas* zugegen ist. Sind die beiden Elektroden durch einen Thonzylinder getrennt, so daß der an der Anode entwickelte Sauerstoff nicht zur Kathode gelangen kann, so treten an der Kathode nur minimale Spuren von H_2O_2 auf, von dem in der Fl. gelösten Luftsauerstoff herrührend. Leitet man aber einen kräftigen Luftstrom an die Kathode, so nimmt die Menge des H_2O_2 schon nach wenigen Minuten zu. Eine auffallend große Menge H_2O_2 tritt (bei Zuführung von Sauerstoffgas) auf, wenn die Kathode aus Palladium besteht, weniger, aber immer noch reichlich, wenn sie aus Pt oder Hg, weit weniger, wenn sie aus Ag oder Au oder unedlen Metallen (Cu, Pb, Zn) besteht; keine Spur tritt auf, wenn die Kathode aus Kohle besteht. „Die Bildung des H_2O_2 an der Kathode stellt sich als ein rein chemischer Akt dar, der mit dem galvanischen Strom nur insoweit zusammenhängt, als derselbe naszierenden Wasserstoff liefert. Es entsteht bei Anwesenheit von Sauerstoffgas um so mehr H_2O_2, je mehr Wasserstoff durch das Metall der Elektrode in gebundenen Zustand übergeführt wird.“ TRAUBE. — Palladiumwasserstoff als Anode gebraucht, absorbiert den entwickelten Sauerstoff vollständig, ohne daß sich eine Spur H_2O_2 bildet. TRAUBE. — RICHARZ (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **24**, (1885) 183; **31**, (1887) 912; *J. B.* **1885**, 283; **1887**, 318) wies nach, daß entgegen der Ansicht von TRAUBE (*Ber.* **19**, (1886) 1111) H_2O_2 auch an der Anode gebildet wird, wie RICHARZ annimmt, infolge einer Oxydation des Wassers durch die primär gebildete Ueberschwefelsäure. Nach TRAUBE (*Sitz.-Ber. preuss. Akad. Berlin* **1887**, II. 1041) zerfällt dagegen die an der Anode gebildete Ueberschwefelsäure lediglich mit W. nach: $S_2O_6(O_2)H_2 + 2H_2O = (O_2)H_2 + 2SO_4H_2$. S. dazu RICHARZ (*Ber.* **21**, (1888) 1669, 1682) und TRAUBE (*Ber.* **22**, (1889) 1518). — Auch bei Konvektionsströmen von 1 Daniell kann an der Kathode H_2O_2 auftreten. RICHARZ u. LONNES (*Z. physik. Chem.* **20**, (1896) 147). — Ueber die Bildungsbedingungen des H_2O_2 bei der Elektrolyse von $\frac{1}{5}nH_2SO_4$ s. K. BORNEMANN (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 1) und dazu RICHARZ (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 75).

Die von HABER u. GRINBERG (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 198) bei der Elektrolyse von HCl beobachtete Bildung von H_2O_2 an der Anode, ist nicht durch die Elektrolyse bedingt (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 37).

3. *Ozon bildet mit Wasser Wasserstoffperoxyd*, aber nur dann, wenn Stickstoff oder überhaupt irgend ein oxydierbarer Körper zugegen ist. v. BABO (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 265; *J. B.* **1863**, 131). — SCHÖNBEIN schreibt die Eigenschaft nur dem durch konz. H_2SO_4 aus Baryumperoxyd entwickelten Ozon, seinem Antozon (I. 35 u. 47 oben) zu. Nach ENGLER u. NASSE (*Ann. Chem. Pharm.* **154**, (1870) 215) ist

aber SCHÖNBEIN's Antozon identisch mit H_2O_2. — Durch Einwirkung von O_3 auf W. entsteht *kein* H_2O_2. HOUZEAU (*Compt. rend.* 75, (1872) 349); BERTHELOT (*Compt. rend.* 86, (1878) 71).

4. *Bei allen Autoxydationen bildet sich* H_2O_2 oder Superoxyde, die sich bei Gegenwart von Wasser zu H_2O_2 umsetzen; s. ds. Bd. S. 26—28. H_2O_2 bildet sich in nicht unerheblicher Menge bei der langsamen Oxydation des Phosphors in feuchter Luft oder in feuchtem Sauerstoff. SCHÖNBEIN. MEISSNER. C. T. KINGZETT (*Chem. N.* 38, (1878) 243; 40, (1879) 96; 41, (1880) 76; 42, (1880) 34; 43, (1881) 127, 161, 278; *J. Chem. Soc. London* 37, (1880) 792); A. R. LEEDS (*Chem. N.* 41, (1880) 163, 182; 43, (1881) 97; *Am. Chem. J.* 2, (1880) 147); SCHÖNE (*Chem. N.* 43, (1881) 149, 249); ILOSVAY DE N. ILOSVA (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 2, (1889) 360); s. auch McLEOD (*J. Chem. Soc. London* 37, (1880) 118).

5. *In geringer Menge bei der langsamen Oxydation vieler Metalle*, besonders wenn sie amalgamiert sind, bei Ggw. von Wasser. Fe, Ni, Sn bilden, für sich mit W. und Luft geschüttelt, kein H_2O_2, wohl aber ihre Amalgame, sowie diejenigen von Cr, Mn, Bi, Zn, Cd, Pb, Co. Schwefelsäurezusatz befördert die Bildung, hindert sie aber beim Fe, da das gebildete $FeSO_4$ zersetzend wirkt. Fein zerteiltes Al gibt beim Schütteln mit reinem oder sehr schwach alkalischem W. ebenfalls H_2O_2, ebenso Kupferspäne mit angesäuertem W. Die Menge des gebildeten H_2O_2 überschreitet nicht ein Maximum von $^1/_{6000}$ des Wassers, da alsdann die Metalle rückzersetzend wirken. Wahrscheinlich wird die B. desselben durch alle bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft sich oxydierenden Metalle bewirkt und findet bei jeder derartigen Oxydation statt, wenn man sie auch oft wegen sofort eintretender Zersetzung nicht wahrnimmt. Bei vielen der genannten Metalle wird eine geringe Menge Hyperoxyd selbst noch bei 100° gebildet. SCHÖNBEIN. — Wird die Zerstörung des einmal gebildeten H_2O_2 verhindert, indem man durch Zusatz alkalischer Erden z. B. $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ und etwas KOH alles H_2O_2 im Moment des Entstehens sofort als unlösliche Verbindung, z. B. Calciumperoxydhydrat, niederschlägt, so wird die Ausbeute an H_2O_2 zuerst nahezu quantitativ (nach z. B. $Zn + 2H_2O + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2$), sinkt dann infolge geringer Einwirkung des Metalls auf das unlösliche Superoxyd allmählich, bleibt aber schließlich im Durchschnitt bei ca. 73 % stehen. TRAUBE (*Ber.* 26, (1893) 1471). — H_2O_2 entsteht bei der Autoxydation von Cu, Mg, Al, Sn in alkalischer Lösung. KAPPEL (*Arch. Pharm.* [3] 20, (1882) 574; 24, (1886) 897). — Bei der Oxydation des NH_3 durch Ozon entsteht H_2O_2. CARIUS (*Ann.* 174, (1874) 31). — Bei der Autoxydation von Palladiumwasserstoff entsteht H_2O_2. LEEDS (*Pharm. J. Trans.* [3] 11, (1881) 1068).

6. *Einige organische Verbindungen von Aether,* (s. o.) *Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, Aceton, bilden an der Luft im Sonnenlichte etwas* H_2O_2; eine große Anzahl anderer vermögen den in gleicher Weise aufgenommenen Sauerstoff beim Schütteln mit säurehaltigem Wasser auf dieses zu übertragen oder wenigstens, mit Wasser zusammen im Sonnenlichte der Luft ausgesetzt, die Bildung von H_2O_2 zu veranlassen. So wirken: die flüssigen Kohlenwasserstoffe, besonders die Camphene, Bittermandelöl, Zimmtöl und andere sauerstoffhaltige Oele, Oelsäure, Leberthran, Crotonöl. H_2O_2 bildet sich ferner bei der Oxydation der Pyrogallussäure in wss. oder alkal., der Gallussäure, der Gerbsäure, des Hämatoxylins in alkal. Ls., der Indigküpe durch den atmosphärischen Sauerstoff, bei der langsamen Verbrennung des Aethers, in sehr geringer Menge überhaupt bei der langsamen und selbst bei der raschen Verbrennung organischer Substanzen. SCHÖNBEIN. A. u. P. THENARD (*Compt. rend.* 75, (1872) 458); HOUZEAU (*Compt. rend.* 75, (1872) 349); STRUVE (*Sitz.-Ber. Wien. Akad.* 68, (1873) II. 432). — Ueber die H_2O_2-Bildung bei der Autoxydation des Terpentinöls bei Gegenwart von W. s. SCHAER (*Ber.* 6, (1873) 406); RADENOWITSCH (*Ber.* 6, (1873) 1208); KINGZETT (*J. Chem. Soc. London* [2] 12, (1874) 511; 13, (1875) 210; *Monit. scient.* [3] 6, (1876) 197; *J. Soc. Chem. Ind.* 5, (1886) 7; 9, (1890) 3). — Nach DEGENER u. LACH (*Dingl. pol. J.* 256, (1885) 519) bilden sich nachweisbare Mengen von H_2O_2, wenn man frisch ausgeglühte Knochenkohle mit soviel W. befeuchtet, als sie eben absorbieren kann, und sie dann 48 Stunden in 6 bis 8 cm hoher Schicht an der Luft und im Lichte liegen läßt; beim Besprengen der Kohle mit alkalischen Flüssigkeiten entstehen Superoxyde der Alkalien bzw. alkalischen Erden.

Bei allen Verbrennungserscheinungen in atm. Luft bilden sich stets O_3, H_2O_2 und salpetrige Säure nebeneinander. STRUVE (*N. Petersb. Acad. Bull.* 15, (1870) 325). — H_2O_2 entsteht bei der Verbrennung von Wasserstoff und bei Knallgasexplosionen. SCHULLER (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] 15, (1882) 289); LEEDS (*J. Am. Chem. Soc.* 1884, 3; *Chem. N.* 49, (1884) 237); s. auch FINCKH (*Z. anorg. Chem.* 45, (1905) 118). — Bei der Verbrennung von CO. TRAUBE (*Ber.* 18, (1885) 1890). — Bei der Verbrennung von H_2, CO und C_2N_2. DIXON (*J. Chem. Soc. London* 49, (1886) 94). — Die Bildung von H_2O_2 bei der Verbrennung läßt sich nach ENGLER (*Ber.* 33, (1900) 1109) bequem demonstrieren, indem man eine Wasserstoffflamme so auf W. leitet, daß sie sich darauf ausbreitet, oder noch besser, indem

man sie gegen ein Stückchen Eis brennen läßt. Das W. zeigt dann die Reaktionen des H_2O_2. S. auch ILOSVAY DE N. ILOSVA (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 2, (1889) 360).

III. *Darstellung.* A. *Aus Baryumsuperoxyd.* — 1. Man leitet CO_2 in Wasser, trägt allmählich sehr kleine Mengen fein gepulvertes Bariumperoxyd ein und konzentriert nach beendigter Zersetzung die filtrierte Flüssigkeit unter der Luftpumpe. DUPREY (*Compt. rend.* **55**, 736; *J. B.* **1862**, 47); BALARD (*Compt. rend.* 55, 758; *J. B.* **1862**, 47). — Die Gewinnung des H_2O_2 aus BaO_2 erfolgt durch CO_2 unter Druck. LUNGE (*Z. angew. Chem.* **1890**, 3). Siehe auch MOND (*Ber.* **16**, (1883) 980).

2. Man fügt zu 200 ccm H_2O so viel HCl, als zur Neutralisation von 15 g $Ba(OH)_2$ erforderlich ist, trägt in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit mittels eines hölzernen Spatels 12 g feuchtes zerriebenes Bariumperoxyd ein, fällt nach beendeter Lösung durch geringen Ueberschuß von H_2SO_4, trägt nochmals 12 g Superoxyd ein, fällt wieder mit H_2SO_4, filtriert und wäscht aus, wobei man die letzten Waschwässer für späteren Gebrauch beiseite setzt. Das Filtrat behandelt man noch dreimal in derselben Weise und fällt dann Si, Al, Fe und Mn, welche aus dem Bariumsuperoxyd stammen können, aus der mit Eis gekühlten Flüssigkeit durch etwas überschüssiges Bariumperoxyd, nachdem man zuvor 2 bis 3 g konzentrierte Phosphorsäure zugesetzt hat, damit eine Fällung von Phosphaten, nicht aber eine solche von Ferri- und Manganihydroxyd entsteht, welche Sauerstoffentwicklung veranlassen würde. Etwa noch in der Flüssigkeit enthaltene Metalle fällt man darauf durch etwas Barytwasser, filtriert rasch und fällt das Baryum durch einen ganz geringen Ueberschuß von H_2SO_4, die HCl aus dem Filtrat durch Silbersulfat in genau hinreichender Menge (ein Ueberschuß wird durch $BaCl_2$ entfernt), filtriert wieder und entfernt die H_2SO_4 durch möglichst wenig $Ba(OH)_2$, oder durch gefälltes $BaCO_3$, wobei oft noch etwas Eisen und Mangan niederfällt. Man läßt endlich unter der Luftpumpe über konz. H_2SO_4 eindampfen, wobei man, wenn sich Sauerstoff entwickeln sollte, was eintritt, wenn die Flüssigkeit 250 Vol. Sauerstoff enthält, 2 bis 3 Tropfen H_2SO_4 zusetzt und, falls sich Kieselsäure ausscheiden sollte, welche die Gasentwicklung befördert, sie durch Dekantieren entfernt. Die Konzentration ist beendigt, wenn die Flüssigkeit bei der Zersetzung 475 Vol. Sauerstoff entwickelt, da das Uebrige dann unverändert im Vakuum verdampfen würde. — Man muß in langen, mit Stöpsel versehenen und mit Eis umgebenen Glasröhren aufbewahren; langsame Zersetzung findet indessen auch dann statt. THÉNARD (s. u.). — Vgl. damit J. THOMSEN (*Ber.* 7, 1874) 73). — Nach MANN (*Monit. scient.* [4] 2, (1888) 1455; *J. B.* 1888, 466, 2672) kann das käufliche etwa 3 %ige H_2O_2, welches noch viele Verunreinigungen enthält, in ein reines Produkt verwandelt werden, wenn man es zunächst mit 0.25 % reiner konz. H_3PO_4 versetzt, hierauf mit $Ba(OH)_2$-Lösung genau neutralisiert, die von dem entstandenen N. abgegossene Lsg. filtriert und in eine kalt gesättigte Lsg. von $Ba(OH)_2$ einträgt. Das ausgeschiedene Baryumperoxydhydrat wird sorgfältig mit der nötigen Menge verd. H_2SO_4 (100 W. und 10 bis 12 T. H_2SO_4) zersetzt. Vgl. damit GAWALOWSKI (*Apotheker-Ztg.* 4, (1889) 530). — CRISMER (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 6, (1893) 24; *C.-Bl.* **1893**, II. 11) empfiehlt BaO_2 in einem geringen Ueberschuß von verd. HCl zu lösen, die Lösung wiederholt mit Aether und diesen jedesmal mit W. auszuschütteln. Die so dargestellte H_2O_2-Lösung ist vollständig frei von Salzen und verdampft ohne Rückstand.

3. Man zersetzt Bariumsuperoxyd durch HFl oder H_2SiFl_6 unter starker Abkühlung und konzentriert die filtrierte Flüssigkeit neben H_2SO_4 im leeren Raum. PELOUZE (*Berz. Lehrb.* **1**, 411). — Es bleibt bei diesem Verfahren eine beträchtliche Menge $BaSiFl_6$ gelöst, so daß man kein reines Wasserstoffsuperoxyd erhält, während andererseits viel des letzteren dem abgeschiedenen $BaSiFl_6$ anhaftet. SCHÖNBEIN.

— S. auch LINDNER (*Monit. scient.* [3] **15**, (1885) 818); BOURGOUGNON (*J. Am. Chem. Soc.* **12**, (1890) 64).

B. *Aus Alkaliperoxyden.* — Man löst Kaliumperoxyd in eiskaltem Wasser, fällt mit H_2SiFl_6, gießt ab, verdunstet im Luftstrom bei 30° und filtriert von dem ausgeschiedenen K_2SiFl_6 ab. OSANN (*Chem. Centr.* **1862**, 97; *J. B.* **1862**, 47). — Verdünnte Lösungen erhält man bequem durch Eintragen von kleinen Mengen Kaliumperoxyd in kalt gehaltene überschüssige H_2SiFl_6 oder Weinsäure. C. HOFFMANN (*Ann. Pharm.* **136**, 188; *J. B.* **1865**, 125). — DE FORCRAND (*Compt. rend.* **129**, (1899) 1246; *C.-B.* **1900**, I. 277) empfiehlt zur Darstellung einer H_2O_2-Lösung das Natriumperoxydhydrat $Na_2O_2 + 8H_2O$ in der berechneten Menge konz. HCl aufzulösen; das gelöste NaCl stört in den meisten Fällen nicht. — HULIN (*D. R.-P.* 132090) löst Natriumperoxyd in wss. HFl und fällt das gelöste NaFl durch Aluminiumfluorid in Form künstlichen Kryolithes Na_3AlFl_6 aus. — MERCK (*D. R.-P.* 152173) stellt neuerdings hochkonzentriertes H_2O_2 dar durch direkte Destillation der bei Einw. von H_2SO_4 auf Na_2O_2 erhaltenen Lösung.

C. Die bei Autoxydationen erfolgende Bildung von H_2O_2 wurde auch mehrfach zur Darstellung von H_2O_2 verwendet bzw. vorgeschlagen. — BERTHELOT (*Compt. rend.* **92**, (1881) 895; *J. B.* **1881**, 504) leitet trockenen, ozonisierten Sauerstoff mehrere Stunden lang durch wasserfreien Aether, bis der Aether verdampft ist. Das hinterbleibende Aethylperoxyd $C_8H_{20}O_3$, eine syrupöse Flüssigkeit, wird durch W. in Alkohol und H_2O_2 zerlegt. Der Alkohol kann durch vorsichtige Destillation entfernt werden. — W. RADULOWITSCH (*Ber.* **15**, (1882) 1461) hat, wie schon früher KINGZETT (*Chem. N.* **46**, (1882) 120), die Darstellung mit Hilfe von Terpentinöl empfohlen (s. oben). — TRAUBE (*Ber.* **17**, (1884) Ref. 295) will zur technischen Darstellung von H_2O_2 Flammen von CO oder H_2 (Leuchtgas, Wassergas) gegen gekühltes Wasser brennen lassen. — LUSTIG (*D. R.-P.* 40690, *Dingl. pol. J.* **266**, (1887) 375) hat das von SCHÖNBEIN angegebene Verfahren zur Darstellung von H_2O_2 technisch verwertbar gemacht: Zinkamalgam wird mit Luft und alkohol. H_2SO_4 (96 Vol. abs. Alkohol mit 4 Vol. verd. H_2SO_4 (1 : 3)) unter Ersatz der verbrauchten Säure eine Stunde lang geschüttelt. Dann wird die alkohol. H_2O_2-Lösung von dem in ihr unlöslichen $ZnSO_4$ getrennt, im Vakuum vom Alkohol befreit und konzentriert. — Nach M. TRAUBE (*Patentbl.* **10**, (1889) 599; *C.-Bl.* **1890**, I. 64) schüttelt man Zink- oder Cadmiumamalgam, das höchstens 1 Teil Zn bzw. Cd auf 1000 Tle. Hg enthält, mit Luft und Kalkmilch. Der entstehende N. von Calciumzinkat und Calciumperoxyd wird durch Säuren, die mit Zink- und Calciumoxyd unlösliche Verbindungen geben, zersetzt.

IV. *Konzentration verdünnter Wasserstoffperoxydlösungen.* — Verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd konzentriert man am zweckmäßigsten durch Ausfrierenlassen des Wassers. HOUZEAU. — Zur Darstellung von konz. H_2O_2 konzentriert man die (aus BaO_2 und HFl dargestellte) gereinigte Lösung zuerst auf dem Wasserbade bis zu ca. 15 Vol.; dann bringt man sie durch wiederholtes Gefrieren auf ca. 70 bis 80 Vol. Proz. und vollendet die Konzentration schließlich im trockenen Vakuum. HANRIOT (*Compt. rend.* **100**, (1885) 57, 172; *J. B.* **1885**, 376). — Eine 3 %ige H_2O_2-Lösung, die vollständig frei ist von allen alkalisch reagierenden Verbindungen, von jeder Spur Schwermetallverb. und von festen Körpern jeder Art, läßt sich auf dem Wasserbade bei 75° auf 50.7 % bringen bei 64.1 % Ausbeute. Wird die Konzentration noch weiter getrieben, so entweicht mit den Wasserdämpfen reichlich H_2O_2, so daß beim Eindampfen auf 66.6 % nur 28.3 % des angewandten H_2O_2 erhalten wurden. Weitere Konzentration läßt sich durch Extraktion der Lösung mit Ae. erreichen; zugleich wird dabei das H_2O_2 von etwas Al_2O_3 befreit, während etwa vorhandene H_3PO_4 mit W. und H_2O_2 in den Ae. übergeht. Aus einer 48 %igen Lsg. wurde durch Extraktion und Verdunsten des Ae. eine 73.8 %ige erhalten. Aus dieser wurde durch zweimaliges Fraktionieren bei 68 mm Druck ein reines H_2O_2 von 99.1 % gewonnen. Das reine Peroxyd läßt sich auch direkt aus dem käufl. 3 %igen durch fraktionierte Destillation gewinnen; Druckverminderung bei der Destillation erhöht die Ausbeute. R. WOLFFENSTEIN (*Ber.* **27**, (1894) 3307; s. auch *Patentbl.* **17**, (1896) 252). Ferner TALBOT u. MOODY (*J. of analyt. Chem.* **6**, 650; *C.-Bl.* **1893**, I. 598); W. SPRING (*Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **29**, (1895) 363).

Bei der Konzentration des H_2O_2 durch Vakuumdestillation können heftige Explosionen eintreten: W. SPRING beobachtete (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 424) eine äußerst heftige Explosion der geringen Mengen H_2O_2, welche die Innenwände des Kühlrohres benetzten. Nach J. W. BRÜHL (*Ber.* 28, (1895) 2847; *C.-Bl.* **1896**, I. 86) scheint eine Explosionsgefahr bei dem aus der Handelsware durch Vakuumdestillation gewonnenen Präparat von wasserfreiem H_2O_2 ausgeschlossen zu sein, dagegen hinterließ die ätherische Lösung eines von SPRING herrührenden Präparates, das durch mehrfache Aetherextraktion gewonnen war, einen dickflüssigen, farblosen Rückstand, welcher bei der Berührung mit einem scharfkantigen Glasstab eine Explosion von ganz unerhört zerstörender Wirkung verursachte; vielleicht ist dieser Körper ein höheres Superoxyd. — Siehe noch NAGEL (*Pharm. Ztg.* **43**, (1898) 556).

Ueber Darstellung und Bildung des H_2O_2 s. LUNGE (*Z. angew. Chem.* **1890**, 3—6); RETTER (*Z. angew. Chem.* **1894**, 126); FAWSITT (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 229).

Das käufliche H_2O_2 enthält je nach der Darstellung HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, H_2SiF_6, Zucker, Glycerin, Ba, Ca, Al, Mg, TALBOT u. MOODY (*J. of the analyt. Chem.* **6**, 650; *C.-Bl.* **1893**, I. 598), Oxalsäure, ARTH (*Monit. scient.* [4] **15**, (1901) II. 435); s. dazu NICOLLE (*Monit. scient.* [4] **15**, (1901) II. 576); GRIMBERT (*J. Pharm. Chim.* [6] **21**, (1905) 385; *C.-Bl.* **1905**, I. 1523) fand in käufl. H_2O_2 Arsen.

Zur *Aufbewahrung* von reinem H_2O_2 oder von wäßrigen Lösungen eignen sich am besten Gefäße aus Paraffin oder mit Paraffin überzogene Glasgefäße. Wasserfreies H_2O_2 verträgt den Eisenbahntransport nicht, da es sich bei heftigem und andauerndem Schütteln zersetzt. BRÜHL (*Ber.* 28, (1895) III. 2854). Nach STAEDEL (*Z. angew. Chem.* 15, (1902) 642) ist das kristallisierte wasserfreie H_2O_2 gut transportfähig. — Aeltere Angaben über die Aufbewahrung von H_2O_2 s. bei BÖTTGER (*Dingl. pol. J.* **209**, (1873) 157); SONNERAT (*Rep. anal. Chem.* **1883**, 278); KINGZETT (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 3; *C.-Bl.* **1890**, I. 574).

V. *Eigenschaften.* — Wasserfreies H_2O_2 ist eine farblose, durchsichtige, THÉNARD, sirupöse Flüssigkeit, die nicht so leicht wie W. benetzt. WOLFFENSTEIN (*Ber.* 27, (1894) 3311). In dickerer Schicht zeigt es eine blaue Farbe und zwar hat eine Schicht von 1 m Dicke dieselbe Nuance wie eine Schicht W. von 1.8 m Höhe. Die Farbe des H_2O_2 ist nie rein blau, sondern zeigt immer eine grünliche Nuance, die aber wahrscheinlich nur durch die Anwesenheit fremder Partikelchen (Sauerstoffbläschen) verursacht wird. SPRING (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 424; *C.-Bl.* **1895**, I. 1105).

Spezifisches Gewicht. — 1.453, THÉNARD; 1.4996, SPRING (l. c.); $d_4^0 = 1.4584$. BRÜHL (*Ber.* 28, (1895) 2855). — Das spez. Gew. ist das schärfste Kriterium für die Reinheit und insbesondere Trockenheit des H_2O_2, da sich schon die geringste W.-Bildung durch eine erhebliche Abnahme der Dichte verrät. So zeigte z. B. H_2O_2 von 99.48 % nur die D. $d_4^0 = 1.4094$. BRÜHL.

Schmelz- und Siedepunkt. — H_2O_2 gefriert noch nicht bei -30^0. THÉNARD. 95 bis 96 %iges H_2O_2 (von MERCK-Darmstadt) erstarrt in Aetherkohlensäure zu einer harten Masse. Bringt man eine Spur dieser erstarrten Masse in die nur auf -8^0 bis -10^0 gekühlte Flüssigkeit, so schießen sofort prachtvolle, säulenförmige, wasserhelle Kristalle an, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Nach Entfernung der Mutterlauge und nochmaligem Umkristallisieren erhält man wasserfreies H_2O_2 vom Schmp. -2^0. W. STAEDEL (*Z. angew. Chem.* 15, (1902) 642). — H_2O_2 verdampft langsam schon bei gewöhnlicher Temp. und bei gew. Druck. TRAUBE (*Ber.* 22, (1889) 1528); WOLFFENSTEIN (*Ber.* 27, (1894) 3311). — Ueber die Flüchtigkeit des H_2O_2 mit Wasserdämpfen bei verschiedenen Temp. und unter verschiedenem Druck s. WOLFFENSTEIN (l. c.). — Der Siedep. des wasserfreien H_2O_2 liegt unter 68 mm Druck bei 84 bis 85°, WOLFFENSTEIN, bei 69.2° unter 26 mm Druck. BRÜHL (*Ber.* 28, (1895) III. 2853). — Rötet nicht Lakmus, sondern

bleicht allmählich Lakmus- und Curcumapapier. THÉNARD. Bleicht organische Farbstoffe ähnlich dem Chlor, aber langsamer. CHEVREUL (*Compt. rend.* 55, 737; *J. B.* **1862**, 48).

Reaktion. — Nach HANRIOT (*Compt. rend.* **100**, (1885) 172; *J. B.* **1885**, 378) reagiert reines H_2O_2 sauer, während TALBOT u. MOODY (*J. of analyt. Chem.* 6, (1892) 650) dies bestreiten. — Nach WOLFFENSTEIN (*Ber.* **27**, (1894) 3311) reagiert reines H_2O_2 tatsächlich sauer, eine verdünnte, z. B. 1.5 %ige, Lösung ist dagegen vollkommen neutral. S. auch GIGLI (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 186; *C.-Bl.* **1893**, II. 412) und ds. Bd. 134 u. 146. —

Geruch, Geschmack, usw. — H_2O_2 ist geruchlos; schmeckt herb und bitter, dem Brechweinstein ähnlich, macht dabei die Zunge weiß und verdickt den Speichel; auf die Haut gebracht, macht es augenblicklich die Oberhaut weiß und erregt nach einiger Zeit heftiges Jucken. THÉNARD. — Sein Dampf erinnert im Geruch an Salpetersäure. HANRIOT (*Compt. rend.* **100**, (1885) 172). — Auf die Haut gebracht, ruft es ein empfindliches, prickelndes Gefühl hervor und erzeugt äußerlich weiße Flecken, die indes nach einigen Stunden wieder verschwinden. WOLFFENSTEIN. — Vgl. weiter Seite 147.

Optische Konstanten. — BRÜHL (*Ber.* 28, (1895) III. 2859) fand für reines H_2O_2 ($d_4^0 = 1.4581$, $d_4^{20} = 1.4375$, Siedep. 69.2° unter 26 mm Druck) bei 20.4°:

Brechungsindices n bei der Temp. t = 20.4°:

Li	Hα	Na	Tl	Hβ	Hγ
1.40379	1.40421	1.40624	1.40850	1.41100	1.41494

Spezifische Refraktion und Dispersion $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{R}$:

$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$
0.1703	0.1710	0.1742	0.0039

Molekulare Refraktion und Dispersion $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$:

$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
5.789	5.814	5.924	0.135

Vgl. damit G. CARRARA (*Atti R. Accad. Lincei Rdcti.* [5] **1**, (1892) II. 19).

Die Oberflächenspannung des H_2O_2, welche durch Messung der Steighöhe der Fl. in einer Kapillarröhre bestimmt wurde, ergab sich mit Zugrundelegung der Dichte 1.4996 zu 3.5374 (bei 10°); die des W. ist für die gleiche Temp. 7.750. SPRING (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 424; *C.-Bl.* **1895**, I. 1105).

Thermisches. — H_2O_2 ist eine endothermische Verbindung; seine Bildungswärme aus $H_2O + O$ beträgt —21600 kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 331, 897; *J. B.* **1880**, 109, 136). J. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen*, Leipzig, J. B. Barth) gibt — 23059 kal. an, DE FORCRAND (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1620) berechnet: H_2O (flüssig) + O (Gas) = H_2O_2 (flüssig) — 22.16 Kal.

Die *spez. Wärme* des H_2O_2, berechnet aus der beobachteten spez. Wärme einer 34.25 %igen Lösung, ist C = 0.6208. Diese Zahl ist nur als die obere Grenze der spez. Wärme des H_2O_2 anzusehen, da verdünntere Lösungen als die angewandte bedeutend höhere Werte für C ergeben. W. SPRING (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 205; *C.-Bl.* **1895**, II. 335).

Die *Dielektrizitätskonstante* des reinen H_2O_2 ist 92.8. Dieses Resultat, daß H_2O_2 eine wesentlich größere Dielektrizitätskonstante besitzt als W. (= 81) und daß es keine anormale elektrische Absorption zeigt, steht im Einklang mit den Erwartungen BRÜHL's (s. S. 135), welcher keine OH-

Gruppen im H_2O_2 annimmt und wegen disponibler Valenz im H_2O_2 eine hohe Dielektrizitätskonstante vermutet hat. CALVERT (*Ann. Phys.* [4] **1**, (1900) 483).

Die spez. *Leitfähigkeit* einer 4.5 %igen reinen H_2O_2-Lösung betrug $k = 2.89 \cdot 10^{-8}$. CALVERT (*Ann. Phys.* [4] **1**, (1900) 483). Siehe auch DEWAR u. FLEMING (*Proc. R. S. London* **62**, (1897—98) 250). — H. C. JONES, BARNES u. HYDE (*Am. Chem. J.* **27**, (1902) 22; *C.-Bl.* **1902**, I. 451) konnten die Leitfähigkeit einer wäßrigen H_2O_2-Lösung nicht bestimmen, da sie kein Elektrodenmaterial fanden, durch das H_2O_2 nicht zerstört wird. Bezüglich des *Dissoziationsvermögens* des H_2O_2 fanden sie, daß durch Salze (KCl, $NaNO_3$, KNO_3) der Gefrierp. der H_2O_2-Lösungen weniger herabgesetzt wird als der des W., während durch Säuren (H_2SO_4, Oxalsäure, Essigsäure) deren Gefrierp. beträchtlich stärker erniedrigt wird als der des Wassers. H. C. JONES u. CAROLL (*Am. Chem. J.* **28**, (1902) 284; *C.-Bl.* **1902**, II. 1292); JONES u. MURRAY (*Am. Chem. J.* **30**, (1903) 205; *C.-Bl.* **1903**, II. 930). Die Säuren scheinen also durch H_2O_2 in stärkerem Grade dissoziiert zu werden als durch W., während die gelösten Salze anscheinend mit H_2O_2 Verbindungen eingehen, wie solche von TANATAR (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 255) dargestellt wurden (z. B. KFl,H_2O_2; $Na_2SO_4,9H_2O,H_2O_2$). Bei der Einwirkung von Basen auf H_2O_2-Lösungen haben BREDIG u. CALVERT (*Z. f. Elektrochem.* **7**, (1901) 622; *Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 513) analoge Erscheinungen beobachtet und daraus geschlossen, daß das H_2O_2 saure Eigenschaften hat und sich mit Basen (z. B. NaOH) zu Salzen vereinigt nach:

$$2NaOH + 3H_2O_2 = 2NaO_2 + 4H_2O \text{ oder}$$
$$2NaOH + 3H_2O_2 = Na_2O_4 + 4H_2O.$$

Dies entspricht der sauren Reaktion des H_2O_2 (s. S. 133 u. 146); ferner erhielten MARCUSE u. WOLFFENSTEIN (*Ber.* **34**, (1901) 2430) bei der Einwirkung von $\alpha\alpha'$-Lupetidin auf H_2O_2 eine Verbindung $H_2O_2 \cdot 2C_7H_{15}N$, die als Salz des H_2O_2 zu betrachten ist. — CARRARA u. BRINGHENTI (*Gazz. Chim. Ital.* **33**, (1903) 362; *C.-Bl.* **1904**, I. 246) schließen aus ihren Messungen, daß das H_2O_2 in Lösung unter den von ihnen eingehaltenen Bedingungen als einbasische Säure auftritt und in die Ionen $H^·$ und HO_2' zerfallen ist.

Wasserstoffsuperoxyd wirkt im Dunkeln auf die photographische Platte; es ist wahrscheinlich auch das wirksame Agens bei der Einwirkung, die gewisse Körper (Metalle und organische Verbindungen) im Dunkeln auf die photographische Platte ausüben (s. I. 1, 45, oben). Alle diese Körper bilden an feuchter Luft H_2O_2. RUSSEL (*Proc. R. S. London* **64**, (1899) 409; *C.-Bl.* **1899**, I. 1005). — H_2O_2 wirkt auf die photographische Platte wie Licht; es geht eine Strahlung vom H_2O_2 aus, die Papier, Ebonit und dünne Metallfolie durchdringen kann. H_2O_2-Dämpfe sind nicht das wirksame Agens, denn ein Luftstrahl, der H_2O-Dampf oder H_2S von der Platte fortläßt, beeinflußt die Wirkung des viel weniger flüchtigen H_2O_2 auf die Platte nicht. GRAETZ (*Physik. Ztschr.* **5**, (1904) 688; *C.-Bl.* **1904**, II. 1561). — O. DONY-HENAULT (*C.-Bl.* **1903**, II. 1303) untersuchte die Frage, ob die Radioaktivität des H_2O_2 durch seinen Zerfall in H_2O und O und eine damit verbundene Aussendung aktiver Strahlen bedingt sei. Er fand, daß zwar mit sinkender Temperatur Zersetzungsgeschwindigkeit und Radioaktivität des H_2O_2 in gleicher Weise abnehmen; dagegen erhöht blankes Pt die Zersetzungsgeschwindigkeit, ohne die photographische Wirkung zu verstärken. Zusatz von H_2SO_4, A., W., verd. Alkali vermindert die Stabilität und aktinische Wirkung der H_2O_2-Lösung in steigendem Maße. Die vom H_2O_2 ausgesandten Strahlen haben die Fähigkeit, in der organischen Substanz der Bromsilbergelatine H_2O_2 zu erzeugen. — Nach PRECHT u. OTSUKI (*Ber. phys. Ges.* **3**, (1905) 53, 163; *Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 890; *C.-Bl.* **1905**, I. 653, 1523, 1690) ist die photographische Wirkung des H_2O_2 nicht als eine Strahlungserscheinung, sondern als Folge der Verdampfung und direkten Einwirkung (Reduktion) auf die Platte aufzufassen. S. dazu GRAETZ (*Ber. phys. Ges.* **3**, (1905) 78; *C.-Bl.* **1905**, I. 1071) und W. MERCKENS (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 667; *Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 489).

Durch Peroxydbildung infolge Autoxydation sind vielleicht auch die Erscheinungen veranlaßt, die VAN AUBEL (*Compt. rend.* **138**, (1904) 961; *C.-Bl.* **1904**, I. 1512) beobachtete. S. dazu KUFFERATH u. MERCKENS (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1095; *C.-Bl.* **1904**, II. 631) und STÖCKERT (*Z. angew. Chem.* **17** (1904) 1671; *C.-Bl.* **1904**, II. 1447).

VI. *Zusammensetzung, Molekulargewicht, Konstitution.* — H_2O_2 ist die sauerstoffreichste Verbindung; sein Molekulargewicht (nach der Gefrierpunktsmethode bestimmt) entspricht der Formel H_2O_2. CARRARA (*Atti R. Accad. Lincei Rdcti.* [5] **1**, (1892) II. 19); ORNDORFF u. WHITE (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 347; *Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 63). Die früheren Bestimmungen TAMMANN's (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 443), welche die Formel H_4O_4 ergeben hatten, erwiesen sich als fehlerhaft (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 431).

Früher hatte man angenommen, daß das H_2O_2 eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs sei, aus zwei Hydroxylgruppen bestehe und sich stets durch Oxydation des H_2O bilde. MORITZ TRAUBE (*Ber.* **15**, (1882) 222, 659, 2421, 2434; **19**, (1886) 1111, 1115; **22**, (1889) 1496, 1515; **26**, (1893) 1476) zeigte dann, daß H_2O_2 niemals durch Oxydation von H_2O entstehe, sondern stets durch Einwirkung von Wasserstoff auf molekularen Sauerstoff. Er betrachtet H_2O_2 als ein Reduktionsprodukt des gewöhnlichen Sauerstoffs und als Verbindung eines Sauerstoffmoleküls mit zwei H-Atomen. Das Sauerstoffmolekül besitze zwei Valenzen, welche, ganz unabhängig von den beiden im Molekül gesättigten Valenzen der Sauerstoffatome, dem Molekül selbst eigen seien. Die Wasserstoffatome sind nur lose an das O_2-Molekül gebunden, daher ihre energische Reduktionskraft. TRAUBE's Konstitutionsformeln sind demnach: $(O_2)H_2$ oder $H - O = O - H$ oder $(2H \cdot O = O)$. Bei der Zersetzung des H_2O_2 wirken die Moleküle gegenseitig aufeinander ein. Die zwei schwach gebundenen H-Atome des einen Moleküls spalten ein zweites in Hydroxyle, wobei unter Wasserbildung molekularer, gewöhnlicher Sauerstoff frei wird:

$$\begin{matrix}HH\\OO\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}O_2 = 2H_2O + O_2.$$

Auch KINGZETT (*Chem. N.* **46**, (1882), 41, 183; *J. B.* **1882**, 221; *J. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 3; *C.-Bl.* **1890**, I. 574) verwirft die Formel $HO - OH$ und erteilt dem H_2O_2 folgende Strukturformeln mit drei- bzw. vierwertigem Sauerstoff:

$$= O - O\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix} \quad \text{oder} \quad = O = O\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix}.$$

BRÜHL (*Ber.* **28**, (1895) III. 2860) schloß aus seinen spektrometrischen Messungen (s. I. 1, 133) wie TRAUBE, daß die beiden O-Atome im H_2O_2 mehrfach miteinander verkettet sein müssen. Da ihm die Annahme dreiwertigen Sauerstoffs unzulässig scheint, erteilt er dem H_2O_2 die Konstitutionsformel $H.O \vdots O.H$ mit vierwertigem Sauerstoff (s. S. 13). Siehe ferner BRÜHL (*Ber.* **30**, (1897) 162; **33**, (1900) 1709). W. SPRING (*Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 424; *C.-Bl.* **1895**, I. 1105) schließt aus seinen Untersuchungen über die Farbe des H_2O_2 (s. S. 132) gleichfalls, daß der Sauerstoff im H_2O_2 weniger seine charakteristischen Eigenschaften verloren habe als im H_2O. Das H_2O_2 scheint ihm eher eine im chemischen Sinne ungesättigte Verbindung zwischen O_2 und H_2 zu sein als eine wahre atomistische Verbindung. — Ueber die Konstitution des H_2O_2 s. noch GEUTHER (*Ann. Chem.* **224**, (1884) 201); HEYES (*Phil. Mag.* [5] **25**, (1888) 221); RICHARZ (*Ber.* **21**, (1888) 1675); NABL (*Ber.* **33**, (1900) 3093, 3554; *Monatsh. Chem.* **22**, (1901) 737).

Ueber eine angebliche zweite Modifikation des H_2O_2, die sich als Oxydationsmittel betätigen könne (etwa $(OH)_2$), im Gegensatz zu dem gewöhnlichen, das als Reduktionsmittel wirkt, s. E. BOSE (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 1; *C.-Bl.* **1901**, II. 611).

		THÉNARD			Volum
2H	2.016	6.02	5.927	Wasserstoffgas	1
2O	32.000	93.98	94.073	Sauerstoffgas	1
H_2O_2	34.016	100.00	100.000		

VII. *Zersetzungen.* — Das Wasserstoffperoxyd zersetzt sich in Berührung mit gewissen Stoffen sehr leicht in Wasser und Sauerstoff; letzterer, dessen Volum bei 14° und 0,76 m Druck das 475-fache von dem der Flüssigkeit beträgt, entweicht oft mit großer Schnelligkeit, welche ein lebhaftes Aufbrausen oder eine Explosion verursacht, und mit Wärmeentwicklung und oft sogar mit im Dunkeln zu bemerkender Lichtentwicklung vom zurückbleibenden Wasser. Die Explosion erregen vorzüglich Silberoxyd, Pb_3O_4 und PbO_2, Mangansuperoxyd, Osmium, Platin und Silber, wenn man auf ihr höchst feines Pulver das Wasserstoffperoxyd tropft. Thénard.

Die Zersetzungen sind folgende:

1. Bei der Elektrolyse zersetzt sich das H_2O_2 gleich dem Wasser allmählich in Wasserstoffgas am negativen und Sauerstoffgas am positiven Pole, nur daß letzteres mehr beträgt als beim Wasser. Thénard. — Nach Berthelot (*Compt. rend.* 95, (1882) 8; *J. B.* **1882**, 159) erfolgt die Elektrolyse des H_2O_2 entweder mit Wasserstoffentwicklung oder ohne dieselbe. In ersterem Fall ist eine elektromotorische Kraft von mindestens ein Daniell erforderlich; im letzteren vereinigt sich der austretende H mit H_2O_2 zu W., ohne daß hierzu eine Kraft erforderlich sei; der Strom verstärkt nur die spontane Zersetzung. Siehe auch Schöne (*Ann. Chem.* **197**, (1879) 137). — Nach Hanriot (*Compt. rend.* **100**, (1885) 172; *J. B.* **1885**, 378) tritt an der Anode reichlich Sauerstoff auf, während sich an der Kathode ein mit der Dauer des Versuches wechselndes Gemisch von H und O entwickelt. — Bei der Elektrolyse wird H_2O_2 an der Kathode durch H zu W. reduziert, an der Anode durch O oxydiert nach: $O_2 + 2H_2O_2 = 2H_2O + 2O_2$. Je konzentrierter die H_2O_2-Lösung ist, um so vollständiger ist die Einwirkung des sich entwickelnden Gases auf H_2O_2. Schon bei einem Gehalt von 3 % H_2O_2 ist die Einwirkung des Sauerstoffs quantitativ; bei 6 % Gehalt ist es auch die des Wasserstoffs. Tanatar (*Ber.* **36**, (1903) I. 199).

2. Durch eine gewisse höhere Temperatur. — In der Frostkälte zersetzt sich das Wasserstoffperoxyd sehr langsam; bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt es nur bisweilen eine Blase Sauerstoffgas, so daß es erst nach einigen Monaten zersetzt ist; bei 20° wird das Blasenwerfen schon bemerklicher. Dieses kann bei plötzlichem Erhitzen bis zu 100° in Explosion übergehen. Schließlich ist reines Wasser übrig. Sonnenlicht scheint die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu beschleunigen. Thénard. — In verd. wss. Lsg. (von 0.02 bis 0.4 %) ist es dagegen selbst in der Siedhitze ziemlich beständig und läßt sich ohne völlige Zersetzung rasch eindampfen, wobei ein Teil unverändert überdestilliert (vgl. S. 131). Schönbein; Weltzien (*Ann. Pharm.* **138**, 129); Houzeau (*Compt. rend.* **66**, 44).

Wenn H_2O_2 frei ist α) von allen alkalisch reagierenden Verbindungen, β) von jeder Spur der Schwermetallverbindungen, γ) von festen Körpern jeder Art, auch von ganz indifferentem chemischen Charakter, so ist es gegen den Einfluß der Wärme widerstandsfähiger und läßt sich ohne wesentliche Zersetzung konzentrieren und destillieren. Die H_2O_2-Dämpfe sind in der Hitze beständig. Bei zweistündigem Erhitzen im Schießrohr auf 80° blieben von einer 9.3 %igen H_2O_2-Lösung 96.9 %, von einer 47.7 %igen 82.5 %, von einer 48 %igen 74.1 %, von einer 68.1 %igen 74.05 % unzersetzt. Wolffenstein (*Ber.* **27**, (1894) 3307; s. auch diesen Bd. S. 131). Ueber das Stabilitätsgebiet des H_2O_2 s. Nernst (*Z. physik. Chem.* **46**, (1904) 720).

Nach Downes u. Blunt (*Ann. Phys. Beibl.* **4**, (1880) 286; *J. B.* **1880**, 250) wurden wäßrige, etwa 8 %ige Lösungen von H_2O_2 bei 10 monatiger Einw. der Sonne ganz zersetzt, während dieselben Lösungen im Dunkeln sehr stabil waren. Vgl. D'Arcy (*Phil. Mag.* [6] **3**, (1902) 42). — Siehe ferner Berthelot (*Compt. rend.* **90**, (1880) 897). — Ueber die Lichtempfindlichkeit von H_2O_2-Lösungen beim Zusatz von Blutlaugensalzen s. W. Kistiakowski (*Z. physik. Chem.* **35**, (1900) 431).

3. Durch Berührung mit gewissen Körpern, welche hierbei teils un-

verändert bleiben, teils einen Teil des Sauerstoffs vom H_2O_2 aufnehmen, teils umgekehrt zugleich ihren eigenen Sauerstoff entwickeln. — Die Heftigkeit, mit welcher diese Körper aus dem H_2O_2 Sauerstoff entwickeln, hängt teils von ihrer chemischen Natur ab, teils von ihrer verschieden feinen Verteilung; je größer diese, desto schneller ist die Wirkung. Thénard. — Wenn der zersetzende Körper seinen Sauerstoff oder einen Teil desselben bei der Zersetzung verliert, so ist, wie Wöhler u. Geuther (*Ann. Pharm.* 94, 127; *J. B.* 1854, 299) hinsichtlich der Zersetzung von säurehaltigem H_2O_2 zuerst gezeigt haben, seine Menge genau so groß, wie die des aus dem H_2O_2 entwickelten Sauerstoff. Scheinbare Ausnahmen von dieser Regel finden nur dann statt, wenn, wie bei der Chromsäure (Aschoff), zunächst eine höhere Oxydationsstufe gebildet wird, welche sich dann weiter zersetzt und eine der von ihr abzugebenden gleiche Sauerstoffmenge aus dem Wasserstoffperoxyd entbindet, oder vielleicht, wenn, wie nach Brodie beim Silberoxyd, das reduzierte Metall ebenfalls zersetzend auf das Wasserstoffperoxyd einwirkt. — Als Ursache der Zersetzungen, bei welchen die einwirkenden Körper keine Veränderung erleiden oder wenigstens nach Beendigung der Reaktion sich in demselben Zustande befinden wie vorher, nahm Berzelius (*Jahresbericht* **15**, 237) eine besondere katalytische Kraft an. — Liebig (*Ann. Pharm.* 2, 22) erklärte sie durch die Eigenschaften pulvriger oder eckiger Körper, die Gasentwicklung zu befördern. — Brühl (*Ber.* 28, (1895) III. 2854) vermutet, daß die katalytischen Wirkungen des Pt und der anderen Edelmetalle, wenn nicht ganz, so doch zum guten Teil Oberflächenwirkungen sind. Auf eine Glasplatte gegossen, entwickelt H_2O_2 viel rascher Sauerstoff, als wenn es in einem kugelförmigen oder zylindrischen Gefäße aufbewahrt wird; ist die Glasplatte matt geschliffen, so ist die Zersetzung eine stürmische. In einer fein polierten Pt-Schale läßt sich, nach einem Versuche von Spring (*Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **30**, (1895) 32), 38 %iges H_2O_2 ohne Zersetzung bis auf 60° erwärmen. Wurde aber die Schale geritzt, so trat die O_2-Entwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und wurde stürmisch beim Erwärmen. — Nach Spring (*C.-Bl.* **1895**, II. 858) vermag jeder Körper, der sich leichter mit W. benetzt oder durchfeuchtet als mit H_2O_2 die Zersetzung des H_2O_2 einzuleiten. Bayley (*Phil. Mag.* [5] **7**, (1879) 126; *J. B* **1879**, 180) unterscheidet zwischen physikalischer und chemischer Katalyse: In ersterem Falle (Zersetzung von konz. H_2O_2 durch Ag, Au oder Pt) bleibt der katalysierende Körper chemisch unverändert und übt nur eine rein physikalische Flächenwirkung aus. Die chemischen Katalysen bestehen dagegen in einem wirklichen chemischen Vorgang; sie unterscheiden sich von den gewöhnlichen chemischen Wirkungen nur dadurch, daß der eine Körper nach der Einwirkung in demselben Zustand zurückbleibt, wie vor derselben. (Durch die Einwirkung des H_2O_2 entsteht ein höheres Oxyd des katalysierenden Metalls, das durch H_2O_2 unter Bildung von O_2 wieder reduziert wird, und dieser Kreisprozeß dauert so lange, als noch H_2O_2 zugegen ist). — Bunsen (*Gasom. Method.* 267) nimmt an, daß im allgemeinen die chemische Verwandtschaft die Resultierende der Anziehungskräfte ist, welche von allen im Bereiche der chemischen Aktion vorhandenen Molekülen ausgeübt werden, mögen diese Moleküle an den chemischen Verbindungen teilnehmen oder nicht, und daß die Elemente des Wasserstoffperoxyds wohl in der Anziehungssphäre von Wasseratomen, nicht aber in der von Braunstein- oder Platinatomen verbindbar sind. — Brodie (*Phil. Trans.* **1850**, 2, 759; *J. B.* **1850**, 248; *Lond. R. Soc. Proc.* **11**, 442; *J. B.* **1861**, 104) schreibt den Atomen ein und derselben Substanz verschiedene chemische Polarität zu und glaubt, daß die Zusammenlagerung der verschieden polarisierten Sauerstoffatome die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds für sich oder mit anderen Oxyden bestimme, ohne indessen einen verschiedenen Zustand des Sauerstoffs in den verschiedenen Hyperoxyden anzunehmen. — Schönbein (*Ann. Pharm.* **108**, 157) nimmt letzteren an und betrachtet den Vorgang als eine Ausgleichung des positiv polarisierten zweiten Sauerstoffatoms (Antozons) des Wasserstoffperoxyds mit dem negativ polarisierten Ozon der „Ozonide" oder mit freiem Ozon. — Weltzien (*Ann. Pharm.* **138**, 129; *J. B.* **1866**, 106) betrachtet sowohl die durch Wasserstoffperoxyd bewirkten Oxydationen (mit Ausnahme derer der Metalle, bei welchen es sich geradezu addiert), wie auch die Reduktionen sämtlich als Reduktionserscheinungen, indem der Wasserstoff des Wasserstoffperoxyds sich mit dem Sauerstoff der Oxyde oder einem Teil desselben zu Wasser verbindet und sein Sauerstoff entweder frei wird, oder in Verbindung tritt, so daß die ganze bei den Zersetzungen des Wasserstoffperoxyds entwickelte Sauerstoffmenge stets aus diesem allein herstammt.

Thenard gibt folgende Zersetzungen des Wasserstoffhyperoxyds durch andere Körper an:

a) Stoffe, welche Sauerstoffgas entwickeln, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden. Heftig wirken: Kohle (ohne CO_2-Bildung), Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Os; mäßig wirken: Hg, Pb-Feile, feines Bi-Pulver, Mn-Pulver; sehr schwach: Cu, Ni, Co und Cd. — Sehr heftige Zersetzung bewirken ferner: MnO, MnO_2, CoO, Massicot; mäßige: $Fe(OH)_3$, KOH und NaOH (auch wenn sie in W. gelöst sind), $Mg(OH)_2$ und $Ni(OH)_2$; schwache: Fe_2O_3, CuO, Bi_2O_3,

MgO; sehr schwache: Fe_3O_4, UO_3, TiO_2, Ce_2O_3, ZnO, die Peroxyde von Ba, Sr und Ca; noch schwächer: Na_2CO_3, $KHCO_3$, $MnSO_4$, $ZnSO_4$, $FeSO_4$ und $CuSO_4$, NH_4Cl, KCl, NaCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $SbCl_3$, $MnCl_2$ und $Mn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $HgNO_3$ und $AgNO_3$. — Auch erfolgt rasche Zersetzung durch Blutfaserstoff und durch ausgewaschenes Parenchym von Lunge, Nieren und Milz (das durch diese tierischen Teile entwickelte O-Gas ist frei von CO_2 und N), während flüssiges und geronnenes Eiweiß, Tierleim und Harnstoff nicht zersetzend einwirken.

b) Stoffe, welche nicht bloß den Sauerstoff des H_2O_2 entwickeln, sondern zugleich ihren eigenen, und dadurch reduziert werden, sind: $Pt(OH)_4$, Au_2O_3, Ag_2O, HgO, welche zu Metall, und Mennige und PbO_2, welche zu Oxyd reduziert werden. Die Wirkung ist bei allen diesen Oxyden sehr heftig. Ag_2O wird auch durch sehr verdünntes H_2O_2 reduziert.

c) Folgende Stoffe entwickeln einen Teil des Sauerstoffs als Gas und oxydieren sich mit einem anderen Teil zu folgenden Materien: Se zu SeO_4H_2 (unter heftiger Wärme- aber ohne Lichtentwicklung), K und Na zu KOH und NaOH (unter Entflammung und oft mit Explosion), As zu AsO_4H_3, Mo zu MoO_3 (beide unter heftiger Wirkung und Entflammung, verdünntes H_2O_2 löst As ohne Aufbrausen zu AsO_4H_3 auf), W zu WO_3 (mäßig heftig), Cr zu CrO_3, Zn zu ZnO (sehr schwach); $Ba(OH)_2$ zu BaO_2, $Cu(OH)_2$ zu gelbem Hydrat eines höheren Oxydes, $Mn(OH)_2$ zu Hyperoxydhydrat, $Co(OH)_2$ zu $Co(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ zu $Fe(OH)_3$; As_2O_3 zu As_2O_5, As_2S_3 und MoS_2 unter heftiger bis zur Lichtentwicklung gehender Wirkung zu H_2SO_4 und AsO_4H_3 oder MO_3; Sb_2S_3, PbS, FeS und CuS zu schwefelsauren Salzen unter starker Wärmeentwicklung, (Bi_2S_3 und SnS_2 wirken sehr schwach, HgS und Ag_2S fast gar nicht), Mineralkermes und gewässertes Einfachschwefeleisen unter heftiger Wirkung zu Sulfat und ebenso Jodbaryum, wahrscheinlich zu Baryumjodat.

d) Folgende Stoffe nehmen das zweite Atom Sauerstoff des H_2O_2 völlig auf, ohne einen Teil frei werden zu lassen, und werden dadurch zu folgenden Substanzen: SO_2 zu H_2SO_4: wäßriger H_2S langsam zu H_2O, S und sehr wenig H_2SO_4; HJ zu H_2O und J, in W. gelöstes $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ zu niederfallenden Peroxydhydraten; $Sn(OH)_2$ zu $Sn(OH)_4$.

In Berührung mit Pflanzenstoffen, wie Kaliumoxalat, Kaliumacetat, Alkohol, Kampher, Olivenöl, Sandarak, Holzfaser, Stärkemehl, Gummi, Zucker, Mannit und Indigo entwickelt zwar das H_2O_2 nicht auffallend schneller O, als für sich aufbewahrt; jedoch zeigt sich das Gas, wenigstens bei Zucker und Stärkemehl mit CO_2 gemengt.

Ohne zersetzende Wirkung zeigen sich: Antimon, Tellur, Zinn und Eisen, Al_2O_3, SiO_2, WO_3, Cr_2O_3, Sb_2O_3 Sb_2O_5, SnO; Na_2HPO_4, K_2SO_4, Na_2SO_4, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$ und $SnCl_4$. Thénard.

Von diesen Angaben weichen die folgenden mehrfach ab, zum Teil wohl deshalb, weil sie sich fast alle auf das Verhalten der wäßrigen Lösung, die ersteren dagegen auf wasserfreies H_2O_2 beziehen.

Ozon zersetzt sich mit Wasserstoffhyperoxyd zu Wasser und Sauerstoff. Schönbein. Schöne (*Ann. Chem.* **196**, (1879) 239). — Konz. H_2SO_4 entwickelt daraus ozonhaltigen Sauerstoff, Riche (*Bull. Soc. Chim. Paris* **1860**, 178; *J. B.* **1860**, 66). Siehe auch S. 35.

Jod wird bei Gegenwart von kohlensaurem Alkali in HJ umgewandelt, Lenssen (*J. pr. Chem.* **81**, 276; *J. B.* **1860**, 67); HJ in Jod und H_2O, KJ in Jod und KOH, besonders leicht bei Zusatz von wenig $FeSO_4$ oder in saurer Lösung. Schönbein und viele Andere. Nach Meissner (*J. B.* **1863**, 144); Struve (*J. B.* **1869**, 194; **1873**, 188); Loew (*Ztschr. Chem.* **1870**, 609); Berthelot (*Compt. rend.* **90**, (1880) 333) dagegen soll in neutraler Lösung das KJ nicht zersetzt werden. Nach Schoene (*Ann. Chem.* **195**, (1879) 228; *Ber.* **13**, (1880) 627) scheidet vollständig reines H_2O_2 aus KJ Jod aus unter Bildung von KOH und zwar um so rascher, je konzentrierter die Lösungen sind. Die Wirkung des KJ auf H_2O_2 ist im wesentlichen eine katalytische, wobei das KJ nach folgenden Gleichungen in Reaktion tritt bzw. regeneriert wird: I. $2KJ + 2H_2O = 2KOH + 2HJ$; II. $H_2O_2 + 2KOH = K_2O_2 + 2H_2O$; III. $H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + J_2$; IV. $J_2 + K_2O_2 = 2KJ + O_2$. S. noch Schöne (*Chem. N.* **43**, (1881) 149, 249) und Kingzett (*Chem. N.* **43**, (1881) 161, 278). — Bei der Einwirkung einer schwach angesäuerten H_2O_2-Lösung auf KJ wird Jod frei, die Flüssigkeit nimmt alkalische Reaktion an und entwickelt Sauerstoff. Beim Stehen an der Luft verschwindet die alkalische Reaktion im Laufe eines Tages, während zugleich die Farbe des Jodes abnimmt. Péchard (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1705; *C.-Bl.* **1900**, II. 159). Die katalytische Wirkung der Jodide kann aber nicht auf der von Péchard angenommenen intermediären Bildung von Jodat und Perjodat beruhen, weil Perjodat zwar durch H_2O_2 sofort unter Sauerstoffentwicklung zu Jodat

reduziert wird, dieses letztere aber ohne Einfluß auf die Zersetzung des H_2O_2 ist. — Der Umstand, daß H_2O_2, welches mit KJ versetzt wird, eine alkalische Reaktion annimmt, deutet auf die intermediäre Bildung von Hypojodit, welches hydrolytisch gespalten ist: $H_2O_2 + J' = H_2O + JO'$; $JO' + H_2O_2 = J' + H_2O + O_2$. Bredig u. Walton (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 114; *C.-Bl.* **1903**, I. 754). — Nach Walton (*Z. physik. Chem.* **47**, (1904) 185; *C.-Bl.* **1904**, I. 982) zersetzen sämtliche löslichen Jodide H_2O_2 unter O_2-Entwicklung, Chloride und Bromide wirken wie Jodide, aber bei niederen Temperaturen sehr langsam und ohne erhebliche Halogenentwicklung. S. dazu Bredig (*Z. physik. Chem.* **48**, (1904) 368). — Schöne (*Ann. Chem.* **195**, (1879) 228; *J. B.* **1879**, 198) fand, daß KBr in 22 Stunden fast sämtliches H_2O_2 katalysiert hatte, während durch KCl etwas weniger als der 4. Teil, durch NaCl dagegen nur $^1/_{20}$ desselben zersetzt war.

M. Traube (*Ber.* **17**, (1884) 1062) fand, daß die von Schönbein angegebene Reaktion auf H_2O_2 mittels Jodkalium- oder Jodzinkstärke und $FeSO_4$ auch in stark saurer Lösung nichts von ihrer Empfindlichkeit einbüßt, wenn etwas $CuSO_4$ zugegen ist. — Nach Brode (*Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 257; *C.-Bl.* **1901**, II. 85) beschleunigen $FeSO_4$, $CuSO_4$, MoO_3, WO_3 die Einwirkung des H_2O_2 auf HJ katalytisch. Die Gegenwart von Säuren beeinflußt die einzelnen Katalysatoren in verschiedener Weise. Werden mehrere Katalysatoren zusammen angewendet, so ist die Wirkung in einzelnen Fällen additiv, in anderen schwächen sich die Katalysatoren gegenseitig ab, in noch anderen steigern sie sich in ihrer Wirkung weit über die Summierung hinaus. $CuSO_4$ wirkt für sich allein kaum katalytisch, verstärkt aber die Wirksamkeit der Eisensalze ganz erheblich. MoO_3 und WO_3 wirken weit stärker als Eisensalze. Die Katalyse durch WO_3 wird aber durch Eisen gehemmt. — Bei der Oxydation der HJ durch H_2O_2 bewirkt Peroxydase eine Vergrößerung des Umsatzes. Peroxydase, HJ und H_2O_2 reagieren in bestimmten Verhältnissen miteinander. A. Bach (*Ber.* **37**, (1904) 3785). — Planès (*J. Pharm. Chim.* [6] **20**, (1904) 538; *C.-Bl.* **1905**, I. 467) schlägt vor, die bei der Einwirkung von H_2O_2 auf HJ durch das ausgeschiedene Jod auftretende Färbung zur kolorimetrischen Bestimmung des H_2O_2 zu verwenden. — S. noch Magnanini (*Gazz. Chim. Ital.* **19**, (1891) 476).

Cl wirkt auf H_2O_2 ein nach: $H_2O_2 + Cl_2 = 2HCl + O_2$ oder nach: $H_2O\boxed{O + O}H_2 + Cl_2 = 2HCl + O_2 + H_2O$. Schöne (*Ann. Chem.* **196**, (1879) 239).

Br entwickelt Sauerstoff und bildet HBr, Schönbein; HBr wird zu Brom und H_2O, HCl zu Chlor oder chloriger Säure und H_2O oxydiert. Lenssen. — Ueber die Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf H_2O_2 s. auch Fairley (*J. Chem. Soc. London* **1877**, 1).

Chlorkalk entwickelt bei Gegenwart von Säure 4 At. Sauerstoff. Aschoff (*J. pr. Chem.* **81**, 487). —

NO bildet mit H_2O_2 nach Schönbein eine saure Flüssigkeit, die er aber, da sie Jodkaliumkleister bläut, nicht für HNO_3, sondern für eine Verbindung von NO und H_2O_2 hält. — Wäßriges NH_3 wird zu NH_4NO_2 oxydiert. Schönbein, Weith u. Weber (*Ber.* **7**, (1874) 1745). — Hydroxylaminsulfat wird durch H_2O_2 bei 40° quantitativ oxydiert nach: $(NH_2OH)_2.H_2SO_4 + 6H_2O_2 = H_2SO_4 + 2HNO_3 + 8H_2O$. In alkalischer Lösung entsteht aus demselben durch H_2O_2 neben N_2O und NO auch NO_2H. Wurster (*Ber.* **20**, (1887) 2631; *J. B.* **1887**, 628). —

Auf reinen H_2S wirkt H_2O_2 auch nach längerer Zeit nicht ein; setzt man eine Bleilösung hinzu, so entsteht schwarzes PbS, das sich allmählich,

wenn H_2S nicht im Ueberschuß zugegen ist, in weißes $PbSO_4$ unwandelt. Auch ein Zusatz von $BaCl_2$ zur Mischung von H_2S und H_2O_2 veranlaßt baldige Ausscheidung von $BaSO_4$. Fairley (*J. Chem. Soc. London* **1877, 1**; *J. B.* **1877**, 208).

KOH und NaOH entwickeln Sauerstoff (ozonfreien, Riche); nach Weltzien bildet sich wahrscheinlich zuerst Wasser und Alkaliperoxyd, welches letztere dann wieder mit Wasser zu Hydroxyd und Sauerstoff zerfällt. — Bei der Einwirkung von Alkalien und Erdalkalien auf H_2O_2 bilden sich zunächst Verbindungen wie $Na_2O_2,8H_2O$ — $Na_2O_2,2H_2O_2 + 4H_2O$ — $K_2O_2, 2H_2O_2$ — $BaO_2,7H_2O$ — BaO_2,H_2O_2 usw., die sich allmählich unter Sauerstoffentwicklung zersetzen, z. B. I. $BaO_2 + H_2O_2 = BaO_4H_2$; II. $BaO_4H_2 = BaO_3 + H_2O$; III. $BaO_3 + H_2O = BaO_2 + H_2O + O$. Die Zersetzung des H_2O_2 durch Alkalien ist eine katalytische. Schöne (*Ann. Chem.* **192**, (1878) 257). — Auf ähnliche Weise wie Schöne erklärt auch Berthelot (*Compt. rend.* **90**, (1880) 334) die H_2O_2-Katalyse durch Alkalien. S. dazu Schöne (*Ber.* **13**, (1880) 623). — Da nach Schöne die geringste Menge Alkalihydroxyd hinreicht, beliebig große Quantitäten H_2O_2 zu zersetzen, glaubt Drechsel (*J. pr. Chem.* [2] **18**, (1878) 303; *J. B.* 1878, 200), daß die Zersetzung auch von ganz reinem H_2O_2, durch die Spuren Alkalihydroxyd hervorgerufen würde, die aus dem Glase gelöst werden. Nach Tammann (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 441; *C.-Bl.* **1889**, II. 1041) wirken die Alkalihydroxyde nicht katalytisch auf H_2O_2. Die Zersetzlichkeit des H_2O_2 in alkal. Lsg. ist vielmehr durch die besondere Beschaffenheit der mit der Lsg. in Berührung befindlichen Glaswand und durch Spuren gelöster Metalloxyde (Fe_2O_3) bedingt. —

Magnesium bildet mit H_2O_2 langsam eine alkalisch reagierende Flüssigkeit, die, im Wasserbade eingedampft, eine weiße, in Wasser lösliche Masse hinterläßt, „wahrscheinlich Magnesiumhydroxyd". Weltzien. — Aluminium bildet Aluminiumhydroxyd. $2\,Al + 3\,H_2O_2 = 2Al(OH)_3$. Weltzien. —

Titansäure und Molybdänsäure, für sich oder in wäßriger Lösung, werden gelb oder rotgelb gefärbt; dabei findet höhere Oxydation statt. Durch H_2O_2 gelb gefärbte Molybdänsäurelösung wird durch Schütteln mit mehr H_2O_2 häufig unter Gasentwicklung wieder farblos. Blaues Molybdänoxyd wird durch H_2O_2 zuerst entfärbt, dann gelb. Durch Reduktion violett gefärbte Titansäurelösung wird sogleich rotgelb. Schönn (*Anal. Zeitschr.* **9**, 41). Näheres s. u. Ti u. Mo. — Eine 10 %ige Lösung von Ammoniumparamolybdat in W. mit dem gleichen Volum konz. H_2SO_4 versetzt, gibt mit einigen Tropfen H_2O_2-Lösung eine starke gelbe Färbung, welche die Intensität von Chromat- oder Dichromatlösung erreichen kann. Denigès (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1007; *C.-Bl.* **1890**, I. 1029; *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **5**, (1891) 293; [3] **7**, (1892) 4).

Cr_2O_3 wird in alkalischer Lsg. zu H_2CrO_4 oxydiert. Lenssen. — CrO_4H_2 wird durch H_2O_2 in blaue Ueberchromsäure umgewandelt, verliert die Farbe aber oft sehr schnell unter O-Entwicklung (wohl durch Ueberschuß von H_2O_2); bei Gegenwart von H_2SO_4 bildet sich zuerst Ueberchromsäure, dann Chromisulfat. Barreswil (*Compt. rend.* **16**, 1085). — Reine H_2CrO_4 wird nach anfänglicher Oxydation zu Ueberchromsäure nur zu Chromsäure oder gelbem (chromsaurem?) Chromoxyd reduziert, bei Gegenwart von HNO_3 oder H_2SO_4 dagegen zu grünem Oxyd. Schönbein. Nach Aschoff (*J. pr. Chem.* **81**, (1860) 401; *J. B.* **1860**, 163) entwickeln sich dabei für 2 Moleküle H_2CrO_4 stets mehr als 6 At. Sauerstoff, jedoch nicht vollständig 9 At., wie es bei vollständiger vorgängiger Umwandlung in Ueberchromsäure der Fall sein müßte. Nach Brodie schwankt das Verhältnis desselben, je nachdem H_2CrO_4 oder H_2O_2 im Ueberschuß angewandt werden, von 6 bis

9 At. O. — Die blaue Lsg., welche bei Einw. von H_2O_2 auf Chromsäurelsgg. erhalten wird, ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen: Nach BARRESWIL (*Ann. Chim.* [3] **20**, (1847) 364) hat die darin enthaltene Ueberchromsäure die Formel Cr_2O_7, H_2O, nach FAIRLEY (*Chem. N.* **33**, 237) CrO_6, $3H_2O$, nach MOISSAN (*Compt. rend.* **97**, (1883) 96; *J. B.* **1883**, 373) CrO_3,H_2O_2, nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 25, 157, 477) $2HCrO_4$, H_2O_2. S. noch PÉCHARD (*Compt. rend.* **113**, (1891) 39) und HÄUSSERMANN (*J. pr. Ch.* [2] **48**, (1893) 70). — O. F. WIEDE (*Ber.* **30**, (1897) II. 2178; **31**, (1898) I. 516) gelang es zwar ebensowenig wie den früher genannten Forschern, die freie Ueberchromsäure zu isolieren, doch erhielt er durch Einw. von Basen (NH_3, Pyridin, Anilin, KOH usw.) auf ihre ätherische Lsg. überchromsaure Salze der allgemeinen Formel CrO_5R^I bzw. CrO_4,OR^I, x H_2O_2. In der blauen ätherischen Lsg. vermutet demnach WIEDE eine Ueberchromsäure bzw. deren Anhydrid Cr_2O_9. — Durch Einw. von konz. H_2O_2 auf $Cr(OH)_3$ und CrO_3 bei Gegenw. von NH_3 erhielten K. A. HOFMANN u. HIENDLMAIER (*Ber.* **37**, (1904) 1663, 3405) primäres und sekundäres chromatodipersaures Ammonium NH_4HCrO_6 bzw. $(NH_4)_2CrO_6$. Nach RIESENFELD, WOHLERS u. KUTSCH (*Ber.* **38**, (1905) II. 1885) sind jedoch die von HOFMANN u. HIENDLMAIER dargestellten Salze identisch mit den von ihnen erhaltenen Perchromaten der Zusammensetzung R^I_3 CrO_8. S. dazu HOFMANN u. HIENDLMAIER (*Ber.* **38**, (1905) 3059 u. 3066) und RIESENFELD (*Ber.* **38**, (1905) 3380). — Weiteres s. bei Chrom, Vanadin, Molybdän usw.

MnO_2 wird in saurer Lösung zu MnO reduziert, THÉNARD, MnO in alkalischer zu MnO_2 oxydiert. BRODIE. Uebermangansäure wird in saurer Lösung zu Manganosalz reduziert, SCHÖNBEIN, ASCHOFF, BRODIE; aus Kaliumpermanganat wird hydratisches Mangansuperoxyd gefällt, WELTZIEN; nach SWIONTKOWSKI (*Ann. Pharm.* **141**, 205; *J. B.* **1867**, 248) bildet sich daraus zunächst saures Kaliummanganat (welches aber durch KOH gefällt werden soll), dann MnO_2 und MnO. — Läßt man H_2O_2 und $KMnO_4$ bei niederer Temperatur aufeinander wirken, so wird zwar das $KMnO_4$ entfärbt, es entwickelt sich aber kein Sauerstoff. Erst wenn die Mischung gewöhnliche Temperatur angenommen hat, entweicht O_2. THÉNARD (*Compt. rend.* **75**, (1872) 177; *J. B.* **1872**, 166). BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, (1880) 176) vermutet, daß bei niedriger Temperatur H_2O_2 durch $KMnO_4$ zu Wasserstofftrioxyd, H_2O_3, oxydiert wird, das sich dann beim Steigen der Temperatur unter O_2-Entwicklung zersetzt. Nach BAEYER u. VILLIGER (*Ber.* **33**, (1900) 2488) beruht die Beobachtung THÉNARD's u. BERTHELOT's nur auf einer Uebersättigungserscheinung, nicht auf der Bildung von H_2O_3. Sie nehmen mit M. TRAUBE u. WELTZIEN an, daß der Wasserstoff des H_2O_2 durch $KMnO_4$ verbrannt werde, daß also der entweichende Sauerstoff ausschließlich von H_2O_2 geliefert werde. A. BACH (Ber. **34**, (1901) 3851) hält es jedoch im Gegensatz zu TRAUBE für wahrscheinlicher, daß an der Sauerstoffentwicklung die Permangansäure und das H_2O_2 gleich beteiligt seien, in der Weise, daß je ein disponibles O-Atom der ersteren sich mit je einem O-Atom des letzteren zu einem O_2-Molekül vereinigt. Er hält ferner die BERTHELOT'sche Hypothese der H_2O_3-Bildung für rationeller und plausibler als die TRAUBE'sche. — Ueber die Einwirkung von H_2O_2 auf die Oxyde des Mn s. noch SCHÖNE (*Ann. Chem.* **196**, (1879) 58), BAYLEY (*Phil. Mag.* [5] **7**, (1879) 126). Bei der Einwirkung von fein gepulvertem MnO_2 auf eine stark angesäuerte H_2O_2-Lösung wird Manganosalz gebildet, indem sich für 1 Mol. H_2O_2 ein Mol. O_2 entwickelt. Bei der Einwirkung auf eine alkalische H_2O_2-Lösung bleibt das MnO_2 unverändert und es entwickelt sich nur 1 Atom O. In beiden Fällen ist die Reaktion vollständig

und nach kurzer Zeit beendet. Die Reaktion des MnO_2 darf somit nicht mit derjenigen verglichen werden, welche poröse Körper, Kohle, edle Metalle usw. hervorrufen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die reduzierende Wirkung, welche H_2O_2 in saurer Lösung ausübt, sich auch in neutraler und alkalischer Lösung vollzieht, daß aber das in der neutralen oder alkalischen Lösung frei gewordene MnO sofort nach seiner Bildung durch den Sauerstoff oder das unveränderte H_2O_2 wieder in MnO_2 übergeführt wird. Obige Tatsachen sind mit der Hypothese von WELTZIEN (*J. B.* **1860**, 57), nach welcher der entwickelte O ausschließlich vom H_2O_2 stammt, im Einklang, nicht aber mit der von BRODIE (*J. B.* **1850**, 248, 296). MARTINON (*Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **43**, (1885) 355; *J. B.* **1885**, 374). Siehe ferner noch: GORGEU (*Compt. rend.* **110**, (1890) 958), ENGEL (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **6**, (1891) 17), GIGLI (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 186).

PbO_2 zersetzt sich mit H_2O_2 zu H_2O, PbO und O_2; setzt man aber eine sehr geringe Menge Bleiacetat zur H_2O_2-Lösung, so bildet sich zuerst ein wenig PbO_2. SCHÖNBEIN (vgl. I. 47). — PbO_2 entwickelt aus reinem H_2O_2 nur den aktiven Sauerstoff, ohne selbst reduziert zu werden; letzteres geschieht nur, wenn und soweit fremde Säuren im H_2O_2 enthalten sind. GIGLI (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 186; *C.-Bl.* **1893**, II. 412). — Versetzt man eine H_2O_2-Lösung mit Bleiacetat, so entsteht unter gleichzeitiger Gasentwicklung anfangs ein braunroter Nd. von hydratischem PbO_2, der in kurzer Zeit von braunrot in hellrot, dann in orange, fleischrot und endlich in weiß übergeht. Die Reaktion erfolgt selbst in sehr verdünnter Lösung. GAWALOWSKYI (*C.-Bl.* **1890**, I. 730). — Siehe ferner BAYLEY (*Phil. Mag.* [5] **7**, (1879) 126; SCHÖNE (*Ann. Chem.* **196**, (1879) 58).

Cu_2O und Hg_2O werden in saurer Lösung in Oxyd verwandelt, LENSSEN; CuO, für sich unwirksam, wird bei Ggw. von KOH zu Oxydul reduziert. SCHÖNBEIN. — $Cu(OH)_2$ nimmt auf Zusatz von H_2O_2 eine vorübergehende gelblich-rote Farbe an, die jedoch augenblicklich wieder verschwindet, während die Sauerstoffentwicklung stattfindet. BAYLEY. — Wird H_2O_2-Lösung mit basischer $CuSO_4$-Lösung versetzt, so entsteht anfangs schwarzes CuO_2, das unter Gasentwicklung rasch aus schwarz in blauschwarz, graublau und schließlich in hellblaues $Cu(OH)_2$ übergeht. GAWALOWSKI (*C.-Bl.* **1890**, I. 730).

Fe wird zu $Fe(OH)_3$, ebenso frisch gefälltes $Fe(OH)_2$, WELTZIEN, Ferrosalze in saurer Lösung zu Ferrisalzen, LENSSEN, SCHÖNBEIN, auch in neutraler, WELTZIEN, FeJ_2 unter Abscheidung von Jod zu $Fe(OH)_3$ oxydiert, WELTZIEN; Ferrisalze werden nicht verändert, WELTZIEN, geben aber mit $K_3Fe(CN)_6$ und H_2O_2 Berlinerblau; $Fe(OH)_3$ bei Gegenwart von KOH, sowie eisensaures Kalium werden zu Ferrooxyd reduziert. SCHÖNBEIN. — Ueber die Einw. von H_2O_2 auf Ferro- und Ferriverbindungen s. MANCHOT u. WILHELMS (*Ann. Chem.* **325**, (1903) 105).

$Co(OH)_2$ wird bei Gegenwart von Alkalien zuerst in ein schwarzes Peroxyd verwandelt, hierauf beginnt die Entw. von Sauerstoff. $Ni(OH)_2$ wird nicht verändert, Ni_2O_3 bewirkt Sauerstoffentwicklung. BAYLEY (*Phil. Mag.* [5] **7**, (1879) 126). — Ueber die Einw. von H_2O_2 auf ammoniakalisches Nickelsulfat s. WATSON (*Chem. N.* **46**, (1882) 9).

Bei der Einw. von H_2O_2 auf $Cd(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ und $Mg(OH)_2$ entstehen Peroxydhydrate. KURILOW (*Chem.-Ztg.* **14**, (1890) 114). S. auch STAEDEL (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 642).

Thallium oxydiert sich zu TlO.OH, welches sich dann wieder mit einer weiteren Menge H_2O_2 zu H_2O, TlOH und O_2 umsetzt; TlOH wird

nicht verändert. SCHÖNBEIN. WELTZIEN. S. ferner SCHÖNE (*Ann. Chem.* **196**, (1879) 58).

Te und TeO_2 werden in alkalischer Lösung durch H_2O_2 zu TeO_4H_2 oxydiert. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 260; **42**, (1904) 174). — Auf basisches Wismutnitrat wirkt H_2O_2 in alkalischer Lösung ein unter Bildung von Bi_2O_5 und lebhafter Sauerstoffentwicklung. HASEBROEK (*Ber.* **20**, (1887) 213).

Radiumbromid erhöht die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2. FENTON (*Proc. Cambr. Phil. Soc.* **12**, V. 424; *C.-Bl.* **1904**, I. 1471).

Ag_2O wird bei Gegenwart von HNO_3 teilweise reduziert, teilweise gelöst; mit HCl bildet sich ein violettes AgCl mit weniger als 1 Atom Cl auf 1 Atom Ag. THÉNARD. — Während nach THÉNARD (I. 1, 138) bei der Zersetzung des H_2O_2 durch Ag_2O infolge der Reduktion des Ag_2O zu Ag mehr Sauerstoff entwickelt wird, als dem H_2O_2 entspricht, geht nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 572; *Bull. Soc. Chim.* [2] **34**, (1880) 135; *Ann. Chim. Phys.* [7] **11**, (1897) 217) die Zersetzung vor sich nach: $3H_2O_2 + 3Ag_2O = Ag_4O_3 + Ag_2 + 3H_2O + 3O$. Es wird also, wenn man mit hinreichend verdünnten Lösungen arbeitet und beim Vermischen der Lösungen jede Wärmeentwicklung vermeidet, nur der aktive Sauerstoff des H_2O_2 entwickelt, da $^1/_3$ des Ag_2O zu Ag reduziert wird, $^2/_3$ aber zu Silbersesquioxyd oxydiert werden. — Nach RIEGLER (*C.-Bl.* **1895**, II. 545) entspricht die entwickelte Sauerstoffmenge weder der Formel THÉNARD's noch der BERTHELOT's. Die Reaktion geht vielmehr vor sich nach: I. $3H_2O_2 + 2Ag_2O = 3H_2O + Ag_4O + 2O_2$; II. $Ag_4O = Ag_2 + Ag_2O$. — BAEYER's u. VILLIGER's Versuche (*Ber.* **34**, (1901) I. 749; II. 2769) ergaben, daß bei der Einwirkung von Ag_2O auf H_2O_2 mehr O_2 entwickelt wird, als das H_2O_2 allein es tut, wenn es durch einen Katalysator zersetzt wird, bestätigen also die Angaben THÉNARD's. S. dazu BERTHELOT (*Compt. rend.* **132**, (1901) 897). — Nach MULDER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **22**, (1903) 388; *C.-Bl.* **1904**, I. 12) werden Silberdioxyd, -oxyd, -karbonat, -nitrat und -peroxydnitrat bei der Einwirkung auf H_2O_2 chemisch nicht verändert; sie wirken nur katalytisch. — Ueber die Einwirkung von ammoniakalischem Ag_2O auf H_2O_2 s. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **11**, (1897) 223). Ferner s. noch BAYLEY (*Phil. Mag.* [5] **7**, (1879) 126).

In alkalischen Lösungen ist die Sauerstoffentwicklung durch fein verteiltes Au, Ag, Pt am stärksten, in neutralen weniger stark und in sauren am schwächsten. Dies rührt daher, daß sich in alkalischen Lösungen wenig stabile Oxyde bilden, die unter Sauerstoffentwicklung wieder reduziert werden, während sich in saurer Lösung die beständigeren Salze dieser Oxyde bilden. Verd. Säuren bei Gegenwart von H_2O_2 sind daher Lösungsmittel für die meisten Metalle. FAIRLEY (*J. Chem. Soc. London* **1877**, 1).

$H_4Fe(CN)_6$ wird in $H_3Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$ in alkalischer Lösung in $K_4Fe(CN)_6$ umgewandelt, LENSSEN; nach WELTZIEN verhält es sich umgekehrt. — Nach J. QUINCKE (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 1; *C.-Bl.* **1892**, I. 408) verläuft die Einwirkung von H_2O_2 in alkalischer Lösung auf $K_3Fe(CN)_6$ nach: $2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH + H_2O_2 = 2K_4Fe(CN)_6 + 2H_2O + O_2$; er empfiehlt diese Reaktion zur gasvolumetrischen Bestimmung von $K_3Fe(CN)_6$ und H_2O_2. — Eine neutrale H_2O_2-Lösung verwandelt $K_4Fe(CN)_6$ in $K_3Fe(CN)_6$ unter Freiwerden von Alkali. Setzt man zu einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium H_2O_2, so ändert die Flüssigkeit sofort ihre Farbe und wird schließlich farblos; sie entwickelt beim Stehen oder Erwärmen O und wird gelb und enthält dann $K_4Fe(CN)_6$. PRUD'HOMME (*Bull. Soc. ind. Mulhouse* **73**, 294; *C.-Bl.* **1904**, I. 408). S. ferner BARRALET (*Chem. N.* **79**, (1899) 136).

Eine kolloidale Platinlösung (dargestellt nach BREDIG durch Kathoden-

zerstäubung im Lichtbogen unter W.) wirkt auf die Zersetzung des H_2O_2 wie Platinmohr. 1 Grammatom Pt in 70 Mill. Liter wirkt noch deutlich katalytisch auf die mehr als millionenfache Menge von H_2O_2. Bei konstanter Menge und konstantem Zustande des katalysierenden Platins erwies sich die H_2O_2-Zersetzung in neutraler und saurer Lösung als eine monomolekulare Reaktion nach dem Schema: $H_2O_2 = H_2O + O$. Ueber den Einfluß verschiedener Zusätze, sowie der Platinkonzentration und der Temperatur auf die Katalyse s. das Original. Die Platinflüssigkeit zeigt in ihrer katalytischen Wirkung viele Analogien mit geformten und ungeformten organischen Fermenten. Besonders wird auch die Platinkatalyse durch geringe Spuren gewisser Gifte gehemmt; dabei kann sich die Platinflüssigkeit ebenso wie viele Fermentlösungen unter Umständen wieder erholen. Bredig und Müller v. Berneck (*Z. physik. Chem.* **31**, (1899) 258; *C.-Bl.* **1900**, I. 323). Die Platingifte lassen sich nach ihrer Wirkung in folgende Gruppen ordnen: sehr starke Gifte sind: HCN (mit Erholung), Jodcyan, Jod, $HgCl_2$, H_2S, $Na_2S_2O_3$, CO (mit Erholung), P (mit Erholung), PH_3 (mit Erholung), AsH_3, $Hg(CN)_2$, CS_2. Mittelstarke Platingifte sind: Anilin, Hydroxylamin, Brom, HCl, Oxalsäure, Amylnitrit, As_2O_3, Na_2SO_3 (mit Erholung), NH_4Cl. Schwache Platingifte sind: PO_3H_3, $NaNO_2$, HNO_2 Pyrogallol, Nitrobenzol, HF und Fluorammonium. Der katalytische Einfluß der Platinflüssigkeit auf die Zersetzung des H_2O_2 wird nicht gehemmt, sondern vermehrt durch Ameisensäure, Hydrazin und verd. HNO_3. Nahezu indifferent sind $KClO_3$, Aethylalkohol, Amylalkohol, Aether, Glyzerin, Terpentinöl und Chloroform. Im allgemeinen wirken die Protoplasmagifte auch auf die Platinkatalyse hemmend, und auch die Reihenfolge der nach der Stärke der Giftwirkung geordneten Stoffe ist vielfach die gleiche. Nicht alle Blutgifte sind auch Platingifte. Bredig und Jkeda (*Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 1; *C.-Bl.* **1901**, I. 1260). Ueber die vermutlichen Ursachen der Giftwirkung s. das Original.

Bredig und Reinders (*Z. physik. Chem.* **37** (1901) 323; *C.-Bl.* **1901**, II. 87) untersuchten den Einfluß kolloidaler Goldlösungen (nach dem Verfahren von Bredig dargestellt) auf die Zersetzung des H_2O_2 in alkalischer Lösung. In schwach alkalischer Lsg. sind noch 0.0003 mg Gold in einem ccm katalytisch stark bemerkbar. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 folgt bei Gegenwart von kolloidalem Au nicht der Gleichung einer Reaktion erster Ordnung. Sie steigt bei wachsender Goldmenge nicht dieser proportional, sondern schneller als sie. KCl und Na_2HPO_4 vermindern die Wirksamkeit des Au schwach, aber deutlich. Sehr starke Gifte für die katalytische Wirkung des Au sind Na_2S und KCN. Schwächer wird die Katalyse durch $Na_2S_2O_3$ oder durch Na_2SO_3 gehemmt. Durch einen Zusatz von $HgCl_2$ wird sie beschleunigt, weil $HgCl_2$ durch H_2O_2 zu Hg (wahrscheinlich in kolloidaler Form) reduziert wird, das selbst als Katalysator wirkt.

Aehnlich wie kolloidales Pt und Au wirkt kolloidales Pd auf H_2O_2 ein. Pd, welches mit H behandelt, in 18 Minuten 96 % zersetzte, brachte ohne diese Behandlung in gleicher Zeit nur 25 % zum Zerfall. Auch kolloidales Pt wird durch H, allerdings in geringerem Maße, aktiviert. CO übt zuerst einen lähmenden und nachträglich einen aktivierenden Einfluß auf die Pd-Katalyse aus. Als Gifte wirken: Jod, H_2S, $HgCl_2$, HCN, AsH_3. Bredig und Fortner (*Ber.* **37**, (1904) I. 798). S. noch Bredig und Weinmayr (*Z. physik. Chem.* **42** (1903) 601).

J. H. Kastle und A. S. Loevenhart (*Am. Chem. J.* **29**, (1903) 563; *C.-Bl.* **1903**, II. 178) folgern aus ihren Untersuchungen über die katalytische Zersetzung des H_2O_2 und über die Wirkung der sog. Katalysatorgifte (*Am. Chem. J.* **26**, (1901) 518; 29, (1903) 397; *C.-Bl.* **1902**, I. 453; **1903**, I. 1289), daß die Verzögerung der Katalyse des H_2O_2 durch verschiedene Metalle auf die Bildung dünner, unlöslicher, schützender Schichten zurückzuführen ist, die sich durch Einwirkung des Verzögerers auf das Metall bilden. Der verzögernde Einfluß der betreffenden Substanzen, von denen einige zufälligerweise Gifte sind, ist kein Zeichen einer wirklichen Analogie zwischen anorganischen und organischen Katalysatoren. In diesem Sinne von Platingift zu sprechen sei irreführend. Ueber den vermutlichen Mechanismus der H_2O_2-Zersetzung durch Katalysatoren s. das Original.

Ueber die Einwirkung verschiedener Salze auf die Katalyse des H_2O_2 durch Platinschwarz und Pankreasextrakt s. Neilson und Brown (*Am. J. Physiol.* **10**, (1904) 225, 335; *C.-Bl.* **1904**, I. 1634). — Ueber die H_2O_2-Katalyse durch kolloidales Platin s. noch: Price und Denning (*Z. physik. Chem.* **46**, (1904) 89); Price und Friend (*J. Chem. Soc. London* **85** (1904) 1526; *C.-Bl.* **1905**, I. 138); Liebermann und Genersich (Pflüger's *Archiv* **104**, (1904) 119, 155; *C.-Bl.* **1904**, II. 880, 881); Senter (*Proc. R. S. London* **74**, (1904—1905) 566; *C.-Bl.* **1905**, I. 1684).

Ueber die zur Erklärung der Katalyse aufgestellten Theorien s. Bredig u. Müller v. Berneck (*Z. physik. Chem* **31**, (1899) 258).

Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure werden durch Wasserstoffsuperoxyd nicht gebräunt; Indigolösung wird langsam, auf Zusatz von Eisenvitriollösung usw. (vgl. I, 1, 48) rasch entfärbt. Durch H_2S entfärbte Indiglösung wird gebläut. Blutkörperchen, verschiedene pathologische Absonderungen, wie Kuhpocken- und Blatternlymphe, syphilitischer Eiter u. dgl., ferner die Guajak bläuenden Pflanzensäfte, überhaupt alle in Wasser löslichen Proteinstoffe, insbesondere Emulsin und Diastase, die Auszüge aller Pflanzensamen zersetzen das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff. Durch Erhitzen auf 90 bis 100° verlieren sie diese Eigenschaft; bei den vegetabilischen Stoffen wird die Wirkung durch Gegenwart sehr geringer Mengen von Blausäure verhindert. Schönbein. Bei Emulsin und Myrosin wirkt Blausäure nicht hinderlich. Speichel und Milch bewirken die gleiche Zersetzung. Schaer (*Pharm. Vierteljahrsschr.* **18**, 371, 497). — Von Blut befreite Muskeln, Myosin, Fibrin, Blutserum zersetzen das Wasserstoffsuperoxyd energisch, Syntonin wirkt kaum ein, globulinfreies Bluteiweiß schwächer als unreines Eiereiweiß. Albumin und Fibrin zersetzen nicht, wie A Schmidt angegeben hatte, schwach alkalisches Albumin. Giannuzzi (*Zeitschr. Chem.* 8, 749). — Guajaktinktur wird bei Zusatz von wenig Malzauszug selbst durch die verdünntesten Wasserstoffsuperoxydlösungen gebläut Schönbein.

Ueber die Zersetzung des H_2O_2 durch Blut (bzw. Hämoglobin, Hämase usw.) s. Béchamp (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1720); Bergengruen (*Centralbl. f. Physiologie* **1889**, 689); Kobert (Pflüger's *Archiv* **82**, (1900) 603); Ville u. Moitessier (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, (1902) 1003); Silbergleit und Mosse (*C.-Bl.* **1905**, I. 268); Jolles und Oppenheim (Virchow's *Archiv* **180**, (1905) 185); Senter (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 257; **51**, (1905) 673; *Proc. R. S. London* **74**, (1904) 201); durch andere tierische und pflanzliche Extrakte: Béchamp (*Compt. rend.* **95**, (1882) 925); Gottstein (Virchow's *Archiv* **133**, (1893) 295; *Pharm. C.-H.* **34**, (1893) 674); Laser (*C.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenkunde* **16**, (1894) 180); Pozzi-Escot (*Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* **21**, 1247; *C.-Bl.* **1904**, II. 633); Liebermann (Pflüger's *Archiv* **104**, (1904) 176, 201, 203); Vandevelde (*C.-Bl.* **1904**, II. 1244; Loevenhart (*Am. J. of Physiol.* **13**, (1905) 171; *C.-Bl.* **1905**, I, 1359).

Versuche zur Demonstration der Wärmeentwicklung beim Zerfall des H_2O_2 s. bei Küspert (*C.-Bl.* **1903**, I. 1168). —

VIII. *Löslichkeit.* — Das Wasserstoffperoxyd ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Aus dieser Lösung friert in der Kälte ein Teil des Wassers heraus. (Vgl. I. 1, 131). — Die Hydrate H_2O_2,H_2O und $H_2O_2,2H_2O$, dargestellt durch Vermischen von konzentriertem H_2O_2 mit Wasser, gefrieren noch nicht bei —20°, sondern erst in einer Kältemischung aus festem CO_2 mit Aether. Wolffenstein (*Ber.* **27**, (1894) III. 3311). — Für die Lösungswärme fand de Forcrand (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1620; *C.-Bl.* **1900**, II. 160): H_2O_2 (flüssig) + aq. = H_2O_2 (gel.) + 0.46 Kal.

Dieselben Umstände, welche die Zersetzung des reinen Peroxydes veranlassen, bewirken auch die des in Wasser gelösten, nur daß die Zersetzung minder heftig, nie mit Lichtentwicklung, meistens mit keiner merklichen Wärmeentwicklung verbunden und nicht so schnell beendigt ist. Eine Lösung, welche ihr 8-faches Volum Sauerstoff enthält, fängt erst bei 50° an, Gas zu entwickeln und kommt dann in heftiges Aufwallen, nach dessen Aufhören nur Wasser übrig geblieben ist. Thenard. Vgl. S. 136.

Wäßriges Wasserstoffperoxyd gibt an viel Aether dasselbe ab; es ist in ätherischer Lösung weit beständiger und destilliert unzersetzt mit über. Durch Schütteln mit dem vierfachen Vol. Wasser oder kleinen Mengen KOH-Lösung läßt es sich dem Aether wieder entziehen. — Eine ätherische Lösung von H_2O_2 bereitet Böttger durch allmähliches Eintragen von unreinem, durch Verbrennen von Natrium erhaltenem Natriumperoxyd in eine Mischung von 1 T. H_2SO_4 und 24 T. Wasser unter Vermeidung der Erwärmung und wiederholtes Schütteln mit Aether (*J. pr. Chem.* **80**, 58; *J. B.* **1859**, 679). — H_2O_2 kann aus W. nur schwer ausgeäthert werden. Eine 50%ige Lösung enthielt nach sechsmaligem, anhaltendem Ausschütteln mit reichlichen Mengen von Aether noch ungefähr die Hälfte des H_2O_2. Verdünntere Lösungen eignen sich um so weniger zur Aetherextraktion, als durch das anhaltende Schütteln eine beschleunigte Zersetzung stattfindet. Brühl (*Ber.* **28**, (1895) III. 2855). — Ueber den Verteilungskoeffizienten zwischen W. und Aether s. J. Ossipoff u. S. Popoff (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **35**, (1903) 637; *C.-Bl.* **1903**, II. 1265).

In Petroleumäther ist H_2O_2 unlöslich und scheint nicht darauf zu wirken. Brühl (*Ber.* **28**, (1895) 2855).

IX. *Verbindungen des Wasserstoffperoxyds.* a) *Kristallhydroperoxyd.* — H_2O_2

geht wie H_2O mit vielen Salzen Molekülverbindungen ein, in denen man es analog als Kristallhydroperoxyd aufzufassen hat. WIEDE (*Ber.* **31**, (1898) 516) erhielt folgende überchromsaure Salze: $NH_4.CrO_5,H_2O_2$, — $KCrO_5,H_2O_2$ (vgl. S. 141); TANATAR (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 255) die Verbindungen KFl,H_2O_2; $Na_2SO_4,9H_2O,H_2O_2$; $NaNO_3,Na_2O_2,8H_2O$. Weitere derartige Verbindungen s. bei TANATANR (*Ber.* **32**, (1899) 1544); MELIKOFF und PISSARJEWSKI (*Ber.* **30**, (1897) 3144; **31**, (1898) 152, 446, 953); KASANEZKY (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, (1902) 202, 388; **35**, (1903) 57); STAEDEL (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 642). — Nach R. WILLSTÄTTER (*Ber.* **36**, (1903) 1828) kristallisieren sehr viele Salze aus H_2O_2-haltigen Lösungen mit Kristallhydroperoxyd z. B. $(NH_4)_2SO_4,H_2O_2$; $Na_2SO_4,H_2O,{}^1/_2H_2O_2$, ferner Alaun, Aluminiumsulfat, Borax und Natriumacetat. Derartige Salze sind geeignet, Persulfate und Perkarbonate aus vielen Anwendungen zu verdrängen und auch, da sie sich bequem dosieren lassen, wäßrige H_2O_2-Lösungen in der medizinischen Anwendung zu ersetzen. Im Vakuum über H_2SO_4 geben sie rasch ihr Kristallwasser und langsam das gebundene H_2O_2 ab.

b) *Salze des Hydroperoxyds.* — Seiner sauren Natur entsprechend (vgl. l. S. 133 u. 134) vereinigt sich H_2O_2 mit Basen, vor allem mit den Hydroxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle zu kristallisierten Verbindungen, die als Salze des Hydroperoxyds aufzufassen sind, wie z. B. $Na_2O_2,8H_2O$ – $Na_2O_2,2H_2O_2$, $Na_2O_2,2H_2O_2,4H_2O$ — $K_2O_2,2H_2O_2$ — $BaO_2,8H_2O$ — $BaO_2.H_2O_2$ usw. SCHÖNE (*Ann. Chem.* **192**, (1878) 257; **193**, (1878) 241). Weiteres s. bei den betreffenden Metallen, sowie bei DE FORCRAND (*Compt. rend.* **130**, (1900) 716, 778, 1250); CALVERT (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 513). — Durch Einwirkung von NH_3 auf H_2O_2 in ätherischer Lösung erhielten MELIKOFF und PISSARJEWSKI (*Ber.* **30**, (1897) 3144; **31**, (1898) 152, 446) Ammoniumperoxyd $(NH_4)_2O_2,H_2O_2,H_2O$ bzw. $(NH_4)_2O_2,2H_2O_2$ als kristallisierte Verbindung (s. diese). MARCUSE und WOLFFENSTEIN (*Ber.* **34**, (1901) 430) erhielten durch Einwirkung von H_2O_2 auf $\alpha\alpha'$-Lupetidin die Verbindung $H_2O_2,2C_7H_{15}N$, die gleichfalls als ein Salz des H_2O_2 zu betrachten ist.

c) *Verbindungen des H_2O_2 mit Salzen.* — Wenn man die Lösungen der Alkalikarbonate und -bikarbonate mit H_2O_2 versetzt und dann mit Alkohol fällt, erhält man Verbindungen von folgender Zusammensetzung, z. B. $Na_2CO_4,1{}^1/_2H_2O$ — $Na_2CO_4,{}^1/_2H_2O_2$ $1H_2O$ — $K_2CO_3,2H_2O_2,{}^1/_2H_2O$ oder $(KOO)_2CO,2{}^1/_2H_2O$ — $K_2CO_3,3H_2O_2$ — $(NH_4)_2CO_4,2H_2O$ usw. Diese Verbindungen unterscheiden sich scharf von den auf elektrolytischem Wege dargestellten Perkarbonaten (s. CONSTAM u. HANSEN (*Z. Elektrochem.* **3**, 137; *Patentbl.* **18**, (1897) 252). Man kann sie vielleicht als Vereinigungen von Metallsuperoxyden mit CO_2 betrachten. In wäßriger Lösung zerfallen sie in Alkalikarbonat und H_2O_2. TANATAR (*Ber.* **32**, (1899) 1544); KASANEZKY (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, (1902) 202, 388; **35**, (1903) 57; *C.-Bl.* **1902**, I. 1263; II. 96; **1903**, I. 809) (s. unter Kalium und Natrium).

Versetzt man Natrium- oder Ammoniumphosphat oder Natriumarsenat mit H_2O_2 und dann mit Alkohol, so erhält man die Verbindungen $(NaO_2)_2(NaO)PO,6{}^1/_2H_2O$ — $(NH_4)_3PO_6$ — $Na_9As_3O_{17},21H_2O$ (?). Sie lösen sich in Wasser unter Rückbildung von H_2O_2, das ausgeäthert werden kann. PETRENKO (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, (1902) 204, 391; *C.-Bl.* **1902**, I. 1263; II. 95). — Ueber die Einwirkung von H_2O_2 auf Salze s. noch MELIKOFF (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, (1902) 207; *C.-Bl.* **1902**, I. 1264).

d) *Verbindungen mit Säuren.* — Durch Einwirkung von Säuren oder Säureanhydriden auf H_2O_2 oder Peroxyde entstehen Persäuren bzw. Peroxydsäuren (s. BAEYER u. VILLIGER (*Ber.* **33**, (1900) 2479), Verbindungen, die sich vom H_2O_2 durch Ersatz eines oder beider H-Atome durch Säureradikale ableiten. In freiem Zustande sind die Persäuren oft nicht bekannt, wohl aber in Lösung oder in Form ihrer Salze. So erhält man durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf H_2O_2 die sog. CARO'sche Säure $O_2S(OH)(O.OH)$, BAEYER u. VILLIGER (*Ber.* **33**, (1900) 126; **34**, (1901) 853); s. auch CARO (*Z. angew. Chem.* **1898**, 845), die ihrerseits auch durch Hydrolyse der elektrolytisch darstellbaren Peroxydschwefelsäure $HO.SO_2.O—O.SO_2.OH$ sich bildet, und durch weitere Hydrolyse wieder in H_2O_2 und H_2SO_4 zerfällt. Weiteres s. unter Perschwefelsäure. — Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf BaO_2 erhält man Acetylperoxyd $CH_3.CO.OO.CO.CH_3$, das analog der Peroxydschwefelsäure mit W. in Essigsäure und Acetpersäure zerfällt nach: $C_2H_3O.OO\ C_2H_3O + H_2O = CH_3.CO.OH + CH_3.CO.OOH$. Auch die Acetpersäure wird durch W. in Essigsäure und H_2O_2 gespalten. CLOVER u. RICHMOND (*Am. Chem. J.* **29**, (1903) 179; *C.-Bl.* **1903**,

I. 958). — Besonders leicht geht H_2O_2 in saurer Lösung mit Metallsäuren Verbindungen ein, die oft charakteristisch gefärbt sind und deshalb zum Nachweise sowohl des H_2O_2 wie auch des betreffenden Metalles dienen. So bildet sich bei der Einwirkung von H_2O_2 in schwefelsaurer Lösung auf CrO_3 blaue Ueberchromsäure BARRESWIL (*Compt. rend.* **16**, (1843) 1085) (s. oben S. 141), auf V_2O_5 rote Uebervanadinsäure, BARRESWIL (l. c.) und G. WERTHER (*J. pr. Chem.* **83**, (1861) 195), auf TiO_2 orangegelbe Uebertitansäure, SCHÖNN (*Dingl. pol. J.* **210**, (1873) 317); WELLER (*Ber.* **15**, (1882) 2592) usw. Ueber die Einwirkung von H_2O_2 auf Molybdänsäure s. DENIGÈS ds. Bd. S. 140.

Die Uebersäuren, wie die Ueberuran-, Ueberwolfram-, Uebermolybdän-, Uebertitan- und Ueberborsäure verbinden sich mit Metallperoxyden zu Salzen, übersauren Peroxyden. MELIKOFF u. PISSARJEWSKI (*Ber.* **30**, (1897) 2902; **31**, (1898) 632, 678, 953).

e) *Organische Derivate des H_2O_2.* — Bei der Autoxydation organischer Verbindungen entstehen Peroxyde, die sich mit Wasser zu H_2O_2 umsetzen; s. S. 129. Derartige Verbindungen, die als einfach und zweifach alkylierte bzw. acylierte Hydroperoxyde aufzufassen sind, entstehen auch bei der Einwirkung von H_2O_2 oder Metallsuperoxyden auf organische Verbindungen aller Art und sind sehr zahlreich dargestellt worden. Siehe hierüber: BAEYER u. VILLIGER (*Ber.* **32**, (1899) 3625; **33**, (1900) 124, 858, 1569, 2479, 3387; **34**, (1901) 738, 755, 762); ferner BRODIE (*J. Chem. Soc. London* **17**, 274); PECHMANN u. VANINO (*Ber.* **27**, (1894) 1510); WOLFFENSTEIN (*Ber.* **28**, (1895) 2265); VANINO u. E. THIELE (*Ber.* **29**, (1896) 1724); NEF (*Ann. Chem.* **298**, (1897) 274); CLOVER u. RICHMOND (*Am. Chem. J.* **29**, (1903) 179); CLOVER u. HOUGHTON (*Am. Chem. J.* **32**, (1904) 43).

X. *Physiologische Wirkung.* — Jede durch ein geformtes Ferment bewirkte Gärung wird durch H_2O_2 sofort und dauernd sistiert, indem das Ferment getötet wird, wie beispielsweise Bierhefe, alle mikroskopischen pflanzlichen Organismen und alle Vibrionen. Die ungeformten Fermente werden durch H_2O_2 nicht in ihrer Wirkung beeinflußt. P. BERT u. P. REGNARD (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1383; *J. B.* **1882**, 1234); s. dazu BÉCHAMP (*Compt rend.* **94**, (1882) 1601); ferner HAMLET (*J. Chem. Soc. London* **39**, (1881) 326). — H_2O_2 ist für tierisches Protoplasma ein heftiges Gift. Infusorien werden durch eine neutrale H_2O_2-Lösung vom Gehalte 1:10000 in 1/4 bis 1/2 Stunde getötet. J. PANETH (*C.-Bl. f. Physiol.* **1889**, 377; *C.-Bl.* **1890**, I. 174). — CHODAT u. BACH (*Ber.* **35**, (1902) 1275) schlosssen, daß H_2O_2 kein Protoplasmagift ist, da gewisse Pilze in Nährlösungen zu gedeihen vermögen, denen 0.25 %, ja in einem Falle sogar über 1 % H_2O_2 zugesetzt war. Demgegenüber bemerkt O. LOEW (*Ber.* **35**, (1902) 2487), daß gerade Pilze sehr reichlich Katalase enthalten (vgl. S. 127), und infolgedessen das in die Zellen eindringende H_2O_2 leicht zerstören können. — Ueber die bakterientötende Wirkung des H_2O_2 s. noch MIQUEL (*Monit. scient.* [3] **14**, (1884) 170); COPPOLA (*Ann. chim. farm.* [4] **6**, (1887) 192) und BONJEAN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 50).

CAPRANICA u. COLASANTI (*Ber.* **16**, (1883) 1105; *J. B.* **1883**, 1483) haben die Wirkungen des H_2O_2 auf den Organismus studiert. Die giftige Wirkung desselben ist ähnlich der des komprimierten Sauerstoffs und beeinflußt besonders die Funktionen des Rückenmarks, dessen Ueberreiztheit sich durch Krämpfe kundgibt. Im Harn tritt Zucker auf. Die tödliche subkutane Dosis ist für einen Hund von 3 kg Gewicht 25 ccm, für einen Hund von 13 kg 75 ccm einer 4%igen Lösung.

XI. *Verwendung.* — 1. *Zum Bleichen.* — Vor Chlorkalk, SO_2, $KMnO_4$, CrO_3 usw. besitzt es insbesondere den Vorzug, daß die Pflanzen- und Tierfaser selbst bei längerer Einwirkung nicht angegriffen wird. Es werden durch H_2O_2 mit Erfolg gebleicht: Federn, Haare, Wolle, Seide, Leinwand, Baumwolle, Elfenbein, Knochen, Holz, Felle, Leder usw. EBELL (*Chem. N.* **45**, (1882) 71; *J. B.* **1882**, 1473); WITZ (*Dingl. pol. J.* **250**, (1883) 271); KAYSER (*Dingl. pol. J.* **257**, (1885) 436); LINDNER (*Monit. scient.* [3] **15**, (1885) 818); LÖBNER (*Dingl. pol. J.* **258**, (1885) 96); EBELL (*C.-Bl.* **1888**, 352; *J. B.* **1888**, 2859); O. N. WITT (*Dingl. pol. J.* **270**, (1888) 273, 316); GÖHRING (*Chem.-Ztg.* **13**, (1889) 560); BOURGOUGNON (*J. Am. Chem. Soc.* **12**, (1890) 64); KOLLER (*C.-Bl.* **1890**, I. 240); KÖCHLIN-BAUMGARTNER (*C.-Bl.* **1890**, II. 863); PRUD'HOMME (*Compt. rend.* **112**, (1891) 1374) u. *C.-Bl.* **1889**, I. 411).

Als Kosmetikum, zum Blondbleichen dunkler Haare. v. SCHRÖTTER (*Ber.* **7**, (1874) 980). — LUNGE (*Dingl. pol. J.* **259**, (1886) 196; *J. B.* **1886**, 2182) schlug vor, H_2O_2 als Antichlor zur Entfernung der letzten Spuren der Chlorverbindungen aus gebleichten Pflanzenfasern zu verwenden. Ebenso gelingt es, mit H_2O_2 aus Wolle und Seide die schädlich wirkenden Reste der SO_2 zu entfernen.

2. *Als Desinfektionsmittel.* — Kingzett (*Monit. scient.* [3] 7, (1877) 715; *J. B.* **1877**, 1178) beobachtete, daß die durch Oxydation aus Terpentinöl bei Anwesenheit von W. und Luft entstehenden Produkte, Kampfersäure und H_2O_2, die in dem Wasser gelöst bleiben, diesem eine stark antiseptische und desinfizierende Wirkung verleihen; er brachte derartige Lösungen unter dem Namen „Sanitas" in den Handel. — Als Desinfektionsmittel für Trinkwasser wurde H_2O_2 von Altehöfer (*C.-Bl. f. Bakteriol. u. Parasitenkde.* 8, (1890) 129) empfohlen. S. auch Küster (*Arch. Hyg.* **50**, 364; *C.-Bl.* **1895**, I. 948); ferner *C.-Bl.* **1889**, I. 411 und *Wochenschr. f. Brauerei* 8, (1891) 706; *C.-Bl.* **1891**, II. 272).

3. *Als Konservierungsmittel für Milch.* — Schrodt (*C.-Bl.* **1884**, 67); Jablin-Gonnet (*Ann. chim. anal. appl.* 6, 129; *C.-Bl.* **1901**, I. 1173). Nach Renard (*Monit. scient.* [4] 18, (1904) I. 39; *C.-Bl.* **1904**, I. 397) ist die mit H_2O_2 behandelte Milch nicht steril hält sich aber viel länger als gewöhnliche Milch. S. auch Gordan (*C.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenkde.* II. **13**, 716; *C.-Bl.* **1905**, I. 551). Ueber den Nachweis von H_2O_2 in Milch s. Arnold und Mentzel (*Z. Unters. Nahr.-Genussm.* **6**, (1903) 305, 548) und Utz (*C.-Bl.* **1905**, I. 1432). — Zur Konservierung von Bier ist H_2O_2 ungeeignet. Weingärtner (*C.-Bl.* **1884**, 287); (*Wochenschr. f. Brauerei* 8, (1891) 706). H_2O_2 ist zum Altmachen von Spirituosen geeignet (*Wochenschr. f. Brauerei* 8, 706). — Der Ersatz der Salpetersäure in galvanischen Elementen durch H_2O_2 ist nicht zu empfehlen. König (*Ann. Phys.* [2] **17**, (1882) 347). — A. Smith (*J. B.* **1873**, 1131) empfahl H_2O_2 in der Photographie zu verwenden, um den Photographien die letzten Reste Natriumthiosulfat zu entziehen. — Ueber die Verwendung des H_2O_2 zur Katatypie s. O. Gros (D. R.-P. 147131, 153769 und 158368).

4. *Als Reagenz.* — Im *Laboratorium* findet H_2O_2 mannigfache Verwendung, so zur Darstellung von Sauerstoff (s. I. 4 und 5) und zu Oxydationen, besonders in der quantitativen Analyse. Siehe hierüber A. Classen und O. Bauer (*Ber.* **16**, (1883) 1061); C. H. Jones (*The Analyst.* **16**, (1890) 215); Donath (*Chem.-Ztg.* **15**, (1891) 1085); Ross (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 918); Lebbin (*Pharm. Ztg.* **42**, (1897) 148); Friedheim und Brühl (*Z. anal. Chem.* **38**, (1899) 681; **44** (1905) 388); Jannasch (*Leitfaden der Gewichtsanalyse 1904*).

XII. *Nachweis und Bestimmung des H_2O_2.* – Siehe hierüber außer den im Vorangehenden enthaltenen Angaben noch: Schönn (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 41, 330); Hamel (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1023); Thénard (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1023); Schönn (*Dingl. pol. J.* **210**, (1873) 317); Böttger (*Dingl. pol. J.* **210**, (1873) 317); Schöne (*Z. anal. Chem.* **1879**, 133); Wurster (*Ber.* **19**, (1886) 3195, 3206); Thoms (*Arch. Pharm.* [3] **25**, (1887) 335); Contamine (*J. B.* **1888**, 2526); Kingzett (*C.-Bl.* **1888**, 688); Bokorny (*Ber. Bot.* **7**, (1889) 275); Wurster (*Ber.* **22**, (1889) 1910); Fairley (*Chem. N.* **62**, (1890) 227); Denigès (*Bull Soc. Chim. Paris* [3] **5**, (1891) 293; *J. Pharm. Chim.* [5] **25**, (1892) 591); Cazeneuve (*J. Pharm. Chim.* [5] **22**, (1891) 542); Griggi (*L'Orosi* **15**, (1892) 295); Ilosvay de Nagy Ilosva (*Ber.* **28**, (1895) 2029); C. E. Smith (*Am. J. Pharm.* **70**, (1898) 225); Erlwein u. Weyl (*Ber.* **31**, (1898) 3158); Grützner (*Arch. Pharm.* **237**, (1900) 705); Rupp (*Arch. Pharm.* **238**, (1900) 156, 301); Tarbouriech (*J. Pharm. Chim.* [6] **14**, (1902) 422); Aloy (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, (1902) 734); Mac Lachlan (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 216); Friend (*Proc. Chem. Soc.* **20**, (1904) 65; *J. Chem. Soc. London* **85**, (1904) 597, 1533).

C. Höhere Hydroperoxyde.

1. *Wasserstofftrioxyd, H_2O_3.* — Baumert (*Pogg.* **89**, 38) glaubte gefunden zu haben, daß das elektrolytisch dargestellte Ozon Wasserstoff enthalte und gab ihm die Formel HO_3 (= 25) = H_2O_3 (S. Ozon, I. 1, 41 u. 48). — Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, (1880) 176; *J. B.* **1880**, 253) vermutete die Bildung von H_2O_3 bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf H_2O_2 bei niederer Temperatur; s. S. 126.

2. *Wasserstofftetroxyd, H_2O_4.* — A. Bach (*Ber.* **33**, (1900) 1506) untersuchte, ob der bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf H_2O_2 in schwefelsaurer Lösung entwickelte O_2 dem Permanganatverbrauche entspreche nach; $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$, und fand in verschiedenen Fällen bedeutend höhere Sauerstoffmengen, so besonders bei der Caro'schen Säure (aus H_2O_2 und konz. H_2SO_4). Zur Erklärung nahm er die Existenz eines Hydrotetroxyds H_2O_4 an, das mit $KMnO_4$ reagieren müßte nach: $2KMnO_4 + 5H_2O_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10O_2$. Gegen seine Versuche und seine Folgerungen wurden jedoch Einwände erhoben von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 134); Baeyer u. Villiger (*Ber.* **33**, (1900) 2488); W. Ramsay (*Proc. Chem. Soc.* **17**, (1901) 197; *J. Chem. Soc. London* **79**, (1901) 1224); A. M. Clover (*Am. Chem. J.* **29**, (1903) 463); siehe dazu Bach (*Ber.* **33**, (1900) 3111 u. **35**, (1902) 158), und bei Ozonsäure (I. 50).

3. *Wasserstoffsuboxyd.* — Kastner (*Berl. Jahrb.* **1820**, 472) glaubte durch wiederholtes Sättigen des Wassers mit Schwefelwasserstoff in der Kälte und Entziehen des Schwefels mittels verschiedener Metalle ein Wasserstoffsuboxyd erhalten zu haben. De Marty will gefunden haben, daß das Wasser sich nach und nach mit immer mehr Wasserstoffgas, in 2 Jahren nicht ganz mit einem gleichen Vol., vereinigen lasse.

W. Prandtl.

HELIUM, ARGON, NEON, KRYPTON und XENON.

Literatur:

Lord Rayleigh. *Proc. R. S. London* **53**, (1893) 146; **55**, (1894) 340; **59**, (1895) 198; **60**, (1896) 56; **64**, (1900) 68; *Chem. N.* **67**, (1893) 183, 198, 211; **69**, (1894) 231; **71**, (1895) 299; **72**, (1895) 223; **73**, (1896) 75, 247; **74**, (1896) 260; *Phil. Mag.* [5] **49**, (1900) 220; [6] **5**, (1903) 677.

Lord Rayleigh u. William Ramsay. *Phil. Trans.* **186**, (1895) 187; *Proc. R. S. London* **57**, (1895) 265; *Chem. N.* **70**, (1894) 87; **71**, (1895) 51—63; *J. Chem. Soc. London* **70**, (1895) 99; *J. pr. Chem.* [2] **51**, (1895) 214.

W. Ramsay. *Proc. R. S London* **58**, (1895) 65, 81; **59**, (1896) 325; *Chem. N.* **71**, (1895) 151, 211, 268, 299; **72**, (1895) 51; **73**, (1896) 283; **79**, (1899) 13; **87**, (1903) 159; *J. Chem. Soc. London* **67**, (1895) 1107; **70**, (1896) 19; *Compt. rend.* **120**, (1895) 269, 660, 1049; *Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 433; *Ber.* **31**, (1898) 3111.

W. Ramsay u. J. N. Collie. *Proc. R. S. London* **59**, (1895) 257; **60**, (1896) 53, 206; *Chem. N.* **71**, (1895) 268; **73**, (1896) 259; **74**, (1896) 75, 209; *Compt. rend.* **123**, (1896) 214, 542; *C.-Bl.* **1896**, I. 738.

W. Ramsay, J. N. Collie u. M. W. Travers. *J. Chem. Soc. London* **67**, (1895) 684.

W. Ramsay u. M. W. Travers. *Proc. R. S. London* **60**, (1896) 442, 449; **61**, (1897) 267; **62**, (1897) 225, 316, 383; **63**, (1898) 437; **64**, (1899) 183; **67**, (1900) 329; *Chem. N.* **78**, (1898) 154; *Compt. rend.* **126**, (1898) 1610, 1762; *Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 135, 564; **28**, (1899) 241; **35**, (1900) 634; **38**, (1901) 641.

W. Ramsay u. Soddy. *Proc. R. S. London* **72**, (1903) 204; **73**, (1904) 346; *Z. physik. Chem.* **47**, (1904) 490; **48**, (1904) 682.

J. Dewar. *Chem. N.* **70**, (1894) 87, 88, 109; **78**, (1898) 70; **84**, (1901) 49; *Proc. Chem. Soc.* **1897—98**, Nr. 195, 129; *Proc. R. S. London* **68**, (1901) 389; **74**, (1904) 122, 127; *Compt. rend.* **138**, (1904) 190; **139**, (1904) 261, 421; *Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, (1898) 145.

H. Moissan. *Compt. rend.* **120**, (1895) 966; **126**, (1898) 1689; **135**, (1902) 1085, 1278; **137**, (1903) 600, 773; **138**, (1904) 936.

Berthelot. *Compt. rend.* **120**, (1895) 235, 581, 660, 662, 797, 1316, 1386; **124**, (1897) 113; **126**, (1898) 1613; **129**, (1899) 71, 378.

Ferner siehe M. Mugdan, Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente. Sammlung chem. u chem.-techn. Vorträge, herausgeg. von F. B. Ahrens Bd. I Heft 4 (Stuttgart 1896). — Eine Literaturzusammenstellung gibt C. Le Roy Parker (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 124).

Die Stellung der seltenen Gase im periodischen System. — Ramsay u. Travers (*Proc. R. S. London* **67**, (1900) 329; *C.-Bl.* **1901**, I. 360) gruppieren die seltenen Gase der Atmosphäre in eine besondere Reihe zwischen die Halogene und die Alkalimetalle, eine Anordnung, die ziemlich allgemein Annahme fand:

H 1	He 4	Li 7	Be 9
F 19	Ne 20	Na 23	Mg 24
Cl 35.5	A 40	K 39	Ca 40
Br 80	Kr 82	Rb 85.5	Sr 87
J 127	X 128	Cs 133	Ba 137

Siehe hierzu noch: RAYLEIGH u. RAMSAY (*Chem. N.* **71**, (1895) 51) BERTHELOT (*Compt. rend* **120**, (1895) 235), DEELEY (*Chem. N.* **71**, (1895) 75; **72**, (1895) 297; **73**, (1896) 13), LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **120**, (1895) 361), SEDGWICK (*Chem. N.* **71**, (1895) 139; **78**, (1898) 293), E. A. HILL (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **49**, (1895) 407), NASINI (*Gazz. Chim. Ital.* **25**, (1895) II. 37), F. RANG (*Chem. N.* **72**, (1895) 200), W. W. ANDREWS (*Chem. N.* **71**, (1895) 235), GLADSTONE (*Chem. N.* **72**, (1895) 223), W. PREYER (*Ber.* **29**, (1896) 1040), H. WILDE (*Chem. N.* **72**, (1895) 291; *Compt. rend.* **134**, (1902) 770), W. RAMSAY (*Chem. N.* **73**, (1896) 283), W. CROOKES (*Proc. R. S. London* **63**, (1898) 408; *Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 72), PICCINI (*L'Orosi* **21**, (1898) 361), BRAUNER (*Ber.* **32**, (1899) 708), HOWE (*Chem. N.* **80**, (1899) 74). — Ueber eine Voraussage des Neons bzw. Argons s. SEDGWICK (*Chem. N.* **78**, (1898) 293) und C. J. REED (*Chem. N.* **71**, (1895) 213).

Helium — He 4.

A. *Entdeckung.* — (Vgl. RAMSAY. *Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 433.) Gelegentlich der Sonnenfinsternis am 18. Aug. 1868 wurde bei der spektroskopischen Untersuchung der Chromosphäre eine Linie beobachtet, deren Lage sich sehr der der bekannten D-Linien des Natriums näherte, und die auch von den meisten Beobachtern als Na-Linie betrachtet wurde. JANSSEN (*Compt. rend.* **67**, (1868) 838) erkannte jedoch, daß diese Linie nicht mit den Na-Linien zusammenfalle und nannte sie D_3. FRANKLAND u. LOCKYER (*Proc. R. S. London* **17**, (1868) 91) schrieben sie einem auf der Erde unbekannten Elemente zu, das sie nach seinem Vorkommen auf der Sonne (ἥλιος) *Helium* benannten. Die Linie D_3 ($\lambda = 5875.98$) und einige andere sie stets begleitende Linien, die gleichfalls keinem bekannten Elemente angehörten, wurden später wiederholt nicht nur im Spektrum der Sonne, sondern auch in dem verschiedener Fixsterne und Nebelflecken beobachtet. LOCKYER (*Proc. R. S. London* **62**, (1897) 52).

Im Jahre 1882 glaubte (PALMIERI (*Gazz. Chim. Ital.* **12**, (1882) 556) das Helium in vulkanischen Produkten des Vesuvs aufgefunden zu haben. Er bestimmte die Wellenlänge der Linie D_3 zu 5875, scheint aber kein Gas isoliert zu haben. Nach NASINI u. ANDERLINI (*Atti R. Accad. Lincei Roma* [5] **13**, (1904) I. 368; *C.-Bl.* **1904** II. 60) gelingt es beim direkten Erhitzen des Minerals in der Bunsenflamme nicht, weder in den verschiedensten Inkrustationen von Vesuvausbrüchen, noch in den heliumhaltigen Mineralien, wie Monazit, Uraninit usw. spektroskopisch Helium nachzuweisen.

Nach der Entdeckung des Argons durch RAYLEIGH u. RAMSAY (s. S. 158) wurde RAMSAY durch MYERS auf eine Beobachtung HILLEBRAND's (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **40**, (1890) 384; **42**, (1892) 390; *C.-Bl.* **1890**, II. 968; **1892**, II. 751) aufmerksam gemacht, daß verschiedene Uranpecherze (Bröggerit, Cleveït) bei der Behandlung mit einer nicht oxydierenden anorganischen Säure und beim Schmelzen mit Alkalikarbonat im CO_2-Strom ein Gas entbinden, das HILLEBRAND für N hielt, das aber möglicherweise Argon sein könne. RAMSAY (*Chem. N.* **71**, (1895) 151; *C.-Bl.* **1895**, I, 867) fand, daß das Gas aus Cleveït nach Entfernung des N im PLÜCKER'schen Rohr tatsächlich das Argonspektrum zeigte. Das Spektrum enthielt aber außerdem noch eine gelbe Linie, die den D-Linien des Natriums nahe lag, aber nicht mit ihnen zusammenfiel, sowie mehrere andere im Rot, Grün, Blau und Violett, die dem atmospärischen Argon fehlen. CROOKES (*Chem. N.* **71**, (1895) 151) bestimmte die Wellenlänge der gelben Linie zu 5874.5 und erkannte, daß sie mit der Heliumlinie D_3 der Chromosphäre identisch ist. — RUNGE u. PASCHEN (*Chem.-Ztg.* **19**, (1895) 997; *C-Bl.* **1895**, II. 209, 282) hielten die Identität der Heliumlinie im Spektrum des aus Cleveït entwickelten Gases mit der Heliumlinie des Sonnenspektrums für nicht erwiesen. Die Cleveïtlinie ist doppelt und besteht aus einer sehr hellen und einer schwächeren Linie, deren Wellenlängen bei 5875.883 bzw. 5876.206 liegen, während die Heliumlinie der Sonne bei 5875.982 liegt. S. auch *Chem. N.* **71**, (1895) 283 und W. HUGGINS (*Chem. N.* **71**, (1895) 283). Nach HUGGINS (*Chem. N.* **72**, (1895) 27; *C.-Bl.* **1895**, II. 462) gelingt es indes, auch die Heliumlinie D_3 des Sonnenspektrums doppelt zu sehen, wenn man die Chromosphäre etwas vom Rande entfernt beobachtet. Auch von HALE soll die Linie D_3 als Doppellinie beobachtet worden sein. Vgl. RUNGE u. PASCHEN (*Math. natw. Mitt. Berlin* **1895**, 323) und WILDE (*Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 466).

Bald nach der Entdeckung des He wurden Zweifel an dessen elementarer Natur geäußert, die sich jedoch als nicht gerechtfertigt erwiesen; s. hierzu B. BRAUNER (*Chem. N.* **71**, (1895) 271; **74**, (1896) 223), RAYLEIGH (*Chem. N.* **74**, (1896) 260), E. A. HILL (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **50**, (1895) 359).

Ueber die *Stellung des Heliums im periodischen System* s. S. 149f.

B. *Vorkommen.* — a) *In Mineralien.* Nach der Entdeckung des He im Cleveït untersuchte RAMSAY in Gemeinschaft mit J. N. COLLIE u. M. W. TRAVERS (*J. Chem. Soc.*

London **67**, (1895) 684; *Proc. R. S. London* **60**, (1896) 442; *C.-Bl.* **1895**, II, 455; **1897**, I. 617) eine große Anzahl von Mineralien auf He und stellte dessen Vorhandensein fest im Aeschinit, Bröggerit, Cerit, Cleveït, Eliasit, Fergusonit, Hjelmit, Malakon, Monazit, Orangit, Orthit, Pechblende, Polykras, Samarskit, Tantalit, Xenotim, Yttrotantalit. — In den meisten dieser Mineralien fand auch Lockyer (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1103; *Chem. N.* 72, (1895) 283) Helium und außerdem noch in den folgenden: Gummit, Pyrochlor, Thorogummit, Uranit und Yttrogummit. Es ist bemerkenswert, daß alle Mineralien, die Helium liefern, Uran, Yttrium, Thorium oder ein Gemenge dieser drei Metalle enthalten. Der Malakon, welcher Argon und Helium, das Argon aber in großem Ueberschuß enthält, ist uranfrei und das einzige Mineral, welches Argon in merklicher Menge gibt. Ramsay (*Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 433).

Die verschiedenen Mineralien liefern sehr wechselnde Mengen Gas: 1 g des Uranits von Hillebrand gab 13.5 ccm He, ein norwegischer Cleveït 6.1 ccm, ein Bröggerit 1.8 ccm, Monazit, Fergusonit, Samarskit bis zu 1.5 ccm He pro 1 g. 1 g Columbit lieferte 1.3 ccm Gas, hauptsächlich Helium, zirkonhaltige Pechblende aus Colorado 0.36 ccm Gas mit 0.27 bis 0.3 ccm He, Malakon von Hitteroe (Norwegen) 2.4 ccm Gas, aus A und He bestehend; andere Mineralien lieferten nur Spuren von He. Ramsay u. Travers (*Proc. R. S. London* **60**, (1896) 442; *C.-Bl.* **1897**, I. 617), Ramsay (*Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 433). — Ueber das Vorkommen von He im Cleveït s. auch Cleve (*Compt. rend.* **120**, (1895) 834; *Chem. N.* 71, (1895) 201; *C.-Bl.* **1895**, I. 1000, 1052), in einem uranreichen zirkonführenden Sande von der brasilianischen Küste, H. Wilde (*Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 466). — Ein braunes, reguläres Mineral von Ivitut in Grönland, welches hauptsächlich $CaFl_2$ neben Fluoriden der Cer- und Yttriumgruppe enthält, glüht, wenn man es in eine schwach glühende Platinschale streut, mit intensiv goldfarbenem Lichte auf unter Abgabe von He und einer Kohlenstoffverbindung. J. Thomsen (*Z. physik. Chem.* 25. (1898) 112; *C.-Bl.* **1898**, I. 656). — Moissan u. Deslandres (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1689) fanden He neben A im Cerit, Tschernik (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 29, 291; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 514) in Cermineralien vom Kaukasus. — Carnotit enthält kein Helium, obwohl er sehr stark radioaktiv ist (s. unter Bildung, S. 152). E. P. Adams (*Sill. Am. J. Sci.* [4] **19**, (1905) 321; *C.-Bl.* **1905**, I. 1490).

Ueber die Art der Bindung des He in Uranmineralien s. auch V. Kohlschütter (*Ann. Chem.* **317**, (1901) 158) und Kohlschütter u. Vogdt (*Ber.* **38**, (1905) 1419).

b) *In Meteoriten.* — Ramsay (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1049; *Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 433) fand Helium im Meteoreisen von Augusta County, Virginia U. S.; 60 g des Meteoriten lieferten 45 ccm Gas, das aus H und CO_2 bestand und 0.5 ccm Argon mit Spuren von He enthielt. In sechs anderen Meteoriten konnte kein He nachgewiesen werden.

c) *In Mineralwässern usw.* — 2500 ccm des Gases aus den Quellen von Bath hinterließen 37 ccm eines Gemenges von A und He. Aus dem Brechungsindex des Gemisches ergab sich, daß es 8 % He enthielt, was einem Gehalte von 1.2 ‰ des ursprünglichen Gases entspricht. Rayleigh (*Chem. N.* 72, (1895) 223; **73**, (1896) 247; *C.-Bl.* **1895**, II. 1112; **1896** II. 147). — H. Kayser (*Chem. N.* 72, (1895) 89; *Chem.-Ztg.* **19**, (1895) 1549) fand in den Quellengasen von Wildbad im Schwarzwald Argon und Helium, Bouchard u. Troost (*Compt. rend.* **121**. (1895) 392; *C.-Bl.* **1895**, II. 710) in den Gasen einiger Quellen der Pyrenäen. — Da die Gase aus Seine- und Meerwasser nur das Spektrum des A und gar nicht oder nur sehr zweifelhaft das Heliumspektrum aufwiesen, während die Quellengase von Cauterets in den Pyrenäen letzteres sehr deutlich zeigten, schlossen Troost u. Ouvrard (*Compt. rend.* **121**, (1895) 798; *C.-Bl.* **1896**, I. 191), daß das He in den Mineralquellen von Cauterets nicht aus der Atmosphäre, sondern aus den durchschnittenen Felsen stamme. — Helium wurde ferner beobachtet in dem Gas der Quelle von Maizières (Côte-d'Or)(?) und in dem der Vieille-Quelle (Pyrenäen) von Moureu (*Compt. rend.* **121**, (1895) 819; **135**, (1902) 1335), in dem Gase des Karlsbader Sprudels von F. Pesendorfer (*Chem.-Ztg*, 29, (1905) 359).

R. Nasini und seine Mitarbeiter (*Atti R. Accad. Lincei Roma* [5] **13**, (1904) I. 217, 367; *C.-Bl.* **1904**, I. 1190; II. 77) fanden Helium in bemerkenswerter Menge im Gas der Suffionen von Larderello und in geringerer Menge in einigen vesuvianischen Produkten, im Gas der Thermen von Abano usw. Die Niederschläge der Suffionen und der Fango der Lagonen von Larderello ist sehr radioaktiv, ebenso der Fango von Abano, der $BaSO_4$-Niederschlag von einem Felsen vom Vesuv, und schwach radioaktiv der Rückstand der Wässer von Fonti de Clitunno (vgl. unter Bildung, unten).

d) *In der Atmosphäre.* — H. Kayser (*Chem.-Ztg.* **19**, (1895) 1549; *C.-Bl.* **1895**, II. 589) fand in der Luft in Bonn geringe Mengen von He. — He ist in der Berliner Atmosphäre enthalten, schätzungsweise 1 Teil in 1000 Millionen Teilen Luft. S. Friedländer (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 657; *C.-Bl.* **1896**, I. 1257). — Die Beobachtungen von Kayser u. Friedländer wurden von W. Crookes (*Chem. N.* 78, (1898) 198; *C.-Bl.* **1898**, II. 1115) durch Untersuchung von Proben der flüchtigeren Teile verflüssigter Luft bestätigt.

— RAYLEIGH u. RAMSAY (*Proc. R. S.* **59**, (1896) 198; **60**, (1896) 206; *C.-Bl.* **1895**, II. 349) konnten anfänglich in der Atmosphäre kein Helium finden. Später haben RAMSAY u. TRAVERS (*Proc. R. S. London* **67**, (1900) 329) Helium in der atmosphärischen Luft nicht nur nachgewiesen, sondern auch durch fraktionierte Destillation verflüssigter Luft daraus isoliert (vgl. S. 153) und dessen Menge bestimmt. 1 Volum He ist in 245300 Volumen Luft enthalten; in Gewichtsprozenten beträgt daher der Gehalt der Atmosphäre an He 0.00000056 %. RAMSAY (*Proc. R. S. London* **76**, (1905) A. 111; *C.-Bl.* **1905**, II. 98).

C. *Bildung.* — Die durch eine wäßrige Lösung von Radiumbromid entwickelten Gase enthalten neben Wasserstoff und Sauerstoff auch Helium, wie sich aus dem Auftreten der Heliumlinien nach Beseitigung des O und H ergibt. 50 mg Radiumbromid produzierten in 60 Tagen ca. 30 ccm Gas, wovon 19.5 ccm H und 10.1 ccm O, der Rest Luft war. Nach Entfernung des O, H und N wurde aus der Intensität des Heliumspektrums die Menge des He zu schätzen versucht und zu 0.1 mm^3 gefunden. 1 g $RaBr_2$ gibt demnach im Jahre 0.0022 mg He ab. (In dem Spektrum waren auch Argonlinien zu bemerken, so daß die Vermutung nicht von der Hand zu weisen ist, daß A und He von außen in das Glas eingedrungen und darin zurückgehalten worden sind.) RAMSAY u. SODDY (*Proc. R. S. London* **72**, (1903) 204; **73**, (1904) 346; *Z. physik. Chem.* **47**, (1904) 490; **48**, (1904) 682; *C.-Bl.* **1903**, II. 704; **1904**, I. 1054; II. 80), — Radiumbromid wurde, nachdem es durch verschiedene Operationen sorgfältig von eingeschlossenen Gasen (N) befreit worden war in einem gut evakuierten und zugeschmolzenen Quarzrohr aufbewahrt. Eine von DESLANDRES nach einiger Zeit vorgenommene spektroskopische Untersuchung des Röhreninhaltes ergab in Uebereinstimmung mit der Beobachtung RAMSAY's u. SODDY's die Gegenwart von Helium. DEWAR u. CURIE (*Compt. rend.* **138**, (1904) 190; *Chem. N.* **89**, (1904) 85; *C.-Bl.* **1904**, I. 570). — Auch JNDRIKSON (*Physik. Ztschr.* **5**, (1904) 214; *C.-Bl.* **1904**, I. 1318) hat die Versuche von RAMSAY über die allmähliche Entstehung von He aus der Radiumemanation mit Erfolg wiederholt. Die Emanation wurde in einer PLÜCKER'schen Röhre eingeschlossen, und das Spektrum wiederholt beobachtet. Die Heliumlinien traten ziemlich spät, aber unverkennbar auf; besonders deutlich erschien die gelbe Heliumlinie zwischen zwei Linien des Emanationsspektrums. Die Linien des He werden schärfer, wenn der untere Teil des Rohres in flüssige Luft taucht. Da im Versuchsraume niemals mit He gearbeitet worden war, fällt die von SCHENK (*Sitz.-Ber. Akad. Berlin* **1904**, 37) ausgesprochene Möglichkeit, daß das He aus der Laboratoriumsluft stamme, ohne weiteres dahin. (?) — Durch die Versuche von HIMSTEDT u. G. MEYER (*Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 184; *C.-Bl.* **1904**, II. 1191) wurde festgestellt, daß das He n i c h t aus den He-haltigen Uranerzen, aus denen die Radiumpräparate gewonnen worden waren, verschleppt worden und deshalb in dem aufgefangenen Gase zwar von vornherein enthalten war, aber erst sichtbar wurde, als ein Teil der Emanation adsorbiert, das He also angereichert war. Ferner ergab sich, daß die Heliummenge mit der Zeit tatsächlich zunimmt. Wenn man nicht annimmt, daß das Radium das He ähnlich fest okkludiert wie Palladium den Wasserstoff, bleibt nur die Erklärung, daß neues He aus den Radiumsalzen hervorgegangen ist. — Ueber die Bildung des He aus Radiumemanation siehe noch H. KAUFFMANN (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1393; *C.-Bl.* **1904**, II. 1017) und RUTHERFORD (*Arch. sc. phys. nat.* **19**, (1905) 31, 125; *C.-Bl.* **1905**, I. 649, 847).

D. *Darstellung.* — Da das Helium in der Atmosphäre und in den Quellengasen nur in sehr geringer Menge und zudem mit Argon zusammen vorkommt, von dem es nur durch eine langwierige methodische Diffusion oder durch fraktionierte Verflüssigung und Verdampfung getrennt werden kann, bilden vor allem die heliumführenden Mineralien das Ausgangsprodukt für seine Darstellung. Eine große Schwierigkeit bei der Darstellung des He

besteht darin, die Apparate so zu dichten, daß der Zutritt der atmosphärischen Luft vollkommen ausgeschlossen ist. Vgl. RAMSAY (*Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 449).

HILLEBRAND (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **40**, (1890) 384; **42**, (1892) 390) zersetzte die fein gepulverten Mineralien durch Kochen mit verd. H_2SO_4. Die Methode gibt nach RAMSAY zwar die beste Ausbeute, ist aber bei der Verarbeitung größerer Quantitäten eines Minerals mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden. — LANGLET (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 289; *C.-Bl.* **1896**. I. 13) erhitzte eine Mischung von Cleveït mit Kaliumpyrosulfat im CO_2-Strom in einem Verbrennungsrohr im Verbrennungsofen und fing das entwickelte Gas, nachdem es vorher glühendes CuO passiert hatte, über KOH-Lösung auf. S. auch CLEVE (*Compt. rend.* **120**, (1895) 834). Nach RAMSAY erleidet man bei diesem Verfahren leicht Verluste, da das Entwicklungsgefäß aus schwer schmelzbarem Glase häufig während der Operation zerspringt. — H. WILDE (*Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 466; *C.-Bl.* **1895**, II. 1065) erhitzte einen uranreichen, zirkonführenden Sand in einem eisernen Zylinder, der mit einer Luftpumpe in Verbindung stand.

Wenn es nicht darauf ankommt alles Helium eines Minerals zu gewinnen, ist es nach RAMSAY am besten, das Mineral im Vakuum in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase zu erhitzen. Das entwickelte Gas enthält CO_2 und Wasserdampf und muß zu deren Entfernung eine KOH-Lösung und ein Gefäß mit P_2O_5 passieren.

Das so dargestellte Helium kann noch H, N sowie Kohlenwasserstoffe enthalten. Zur Entfernung des H wird das Gas über glühendes CuO, zur Entfernung des N über glühendes Mg geleitet. (Weiteres über die Entfernung des N siehe bei Argon, S. 160). Kohlenwasserstoffe werden durch CuO verbrannt und das gebildete CO_2 u. H_2O durch Natronkalk bzw. P_2O_5 absorbiert. Wenn das Volumen des He nicht mehr als ca. 50 ccm beträgt, kann man es nach Beimengung einiger ccm reinen O (dargestellt aus $KMnO_4$) auch durch mehrstündige Einwirkung des elektrischen Funkens bei Gegenwart von NaOH vom N befreien. Der überschüssige O wird dann durch geschmolzenen Phosphor absorbiert (alle anderen Absorptionsmittel für O verunreinigen das Gas). Alle Arbeiten mit He müssen in Glasgefäßen unter Hg-Verschluß ausgeführt werden. Wasser darf nicht als Sperrflüssigkeit verwendet werden, da es den Zutritt atmosphärischer Luft ermöglicht.

Bei der Darstellung des Heliums aus flüssiger atmosphärischer Luft (RAMSAY u. TRAVERS, *Proc. R. S. London* **67**, (1900) 329; *C.-Bl.* **1901**, I. 359) läßt sich das He durch fraktionierte Destillation von seinen Begleitern trennen. He und Ne sind leichter flüchtig als A, Kr und X und sind zusammen in dem stickstoffreichen Gasgemisch enthalten, welches sich aus flüssiger Luft entwickelt. Zu ihrer Gewinnung wird dieses Gasgemisch durch Abkühlung mittels frisch dargestellter flüssiger Luft verflüssigt, und durch die Flüssigkeit ein Luftstrom geblasen, der außer einem Teil des Stickstoffs und Argons die Hauptmenge des He und Ne mitreißt. Der N wird nach den üblichen Methoden entfernt (s. S. 160), der Ne, He und A enthaltende Gasrest wird verflüssigt und durch fraktionierte Destillation vom A befreit. Die Trennung des Ne vom He erfolgt durch Abkühlung mit reichlichen Mengen von flüssigem Wasserstoff. Das Ne wird dabei in eine Flüssigkeit oder vielleicht in einen festen Körper verwandelt, während das He gasförmig bleibt. — DEWAR (*Proc. R. S. London* **74**, (1904) 127; *C.-Bl.* **1904**, II. 817) schlägt zur Trennung des He vom A usw. vor, das Gefäß mit dem Gasgemenge mit einem Holzkohlenbehälter zu verbinden und letzteren durch flüssige Luft zu kühlen. Mit Ausnahme von He und Ne werden alle Gase von der Holzkohle absorbiert. — Helium wird in PLÜCKER'schen Röhren von den Platinelektroden absorbiert, Argon geht nur spurenweise in das Pt ein, so daß He und A hierdurch getrennt werden können. Das absorbierte Gas kann durch Erwärmen wieder ausgetrieben werden. TRAVERS (*Proc. R. S. London* **60**, (1896) 449; *C.-Bl.* **1897**, I. 630).

E. *Aufbewahrung.* — Zur Aufbewahrung von größeren Mengen He bei Luftabschluß verwendet RAMSAY (*Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 451) Glasröhren von 40 cm Länge und 5 cm Durchmesser, die an beiden Enden in Kapillaren ausgezogen sind. Am unteren Ende wird ein Gummischlauch

mit einem Quecksilberreservoir befestigt. Nachdem das Rohr durch Heben des Quecksilbergefäßes mit Hg gefüllt ist, senkt man das Quecksilbergefäß und läßt das Gas am oberen Ende des Rohres eintreten; schließlich werden beide Enden zugeschmolzen.

F. *Physikalische Eigenschaften.* — *Dichte.* — Helium ist ein farbloses Gas. Die Dichte des durch Erhitzen von Cleveït mit Kaliumpyrosulfat dargestellten Heliums ist 0.139 (Luft = 1) oder 2.00 (H_2 = 1). LANGLET (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1212; *Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 289). Das Gas war frei von N, H und A.

Die erste Bestimmung RAMSAY's (*Proc. R. S. London* **58**, (1895) 81) hatte die Dichte 3.89 (H_2 = 1) ergeben; das Gas enthielt, noch Argon. — Für das aus Bröggerit durch bloßes Erhitzen dargestellte Gas fanden RAMSAY, COLLIE u. TRAVERS (*J. Chem. Soc. London* **67**, (1895) 684; *C.-Bl.* **1895**, II. 455) nach dessen Reinigung von N mittels Mg die Dichte 2.152; das durch Erhitzen mit $KHSO_4$ aus Bröggerit dargestellte und gereinigte Gas zeigte die Dichte 2.187; He aus Cleveït hatte die Dichte 2.181. Die mittlere Dichte dieser vereinigten 3 Heliumproben war 2.218. Wie sich später herausstellte enthielt das Gas noch Argon. RAMSAY (*Proc. R. S. London* **59**, (1896) 325; *Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 451).

Als Dichte des durch methodische Diffusion von A völlig befreiten Heliums fanden RAMSAY u. TRAVERS (*Proc. R. S. London* **62**, (1897) 316; **67**, (1900) 329) die Werte 1.98 und 1.99 (H_2 = 1).

Für das *Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen* des He, bei konstantem Druck und konstantem Volum fanden RAMSAY, COLLIE u. TRAVERS (*J. Chem. Soc. London* **67**, (1895) 684; *C.-Bl.* **1895**, II. 455) aus der Schallgeschwindigkeit in He den Wert 1.652, LANGLET (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 289) den Wert 1.67, in sehr naher Uebereinstimmung mit dem für einatomige Gase berechneten Wert 1.667. S. auch RAMSAY (*Proc. R. S. London* **58**, (1895) 81). — Daraus folgt, daß He ein einatomiges Gas ist und, daß sein *Atom- und Molekulargewicht* = 3.96, abgerundet = 4 zu setzen ist. Die Richtigkeit dieser Folgerung auf chemischem Wege zu prüfen, war bisher nicht möglich, da es noch nicht gelang, eine Verbindung des He darzustellen. RAMSAY, COLLIE u. TRAVERS (*l. c.*). — Ueber den Durchmesser des He-Moleküls s. JEANS (*Phil. Mag.* [6] **8**, (1904) 692; *C.-Bl.* **1905**, I. 124).

Ausdehnungskoeffizient. — Aus den Versuchen von KUENEN u. RANDALL (*Chem. N.* **72**, (1895) 295; *C.-Bl.* **1896**, I. 292) und von OLSZEWSKI (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **59**, (1896) 184; *C.-Bl.* **1896**, II. 885) ergibt sich, daß die Ausdehnung des Heliums zwischen -210^0 und $+237^0$ eine normale ist. — TRAVERS u. JAQUEROD (*Chem. N.* **86**, (1902) 61; *Z. physik. Chem.* **45**, (1903) 385) fanden den mittleren Druckkoeffizienten des He (und H) zu 0.00366255 $= \frac{1}{273.03}$.

Das Produkt aus Volum und Druck steigt bei 11.2° bei Helium mit zunehmendem Druck, und zwar noch stärker als bei H; bei 100° nimmt PV erst zu und dann ab. RAMSAY u. TRAVERS (*Proc. R. S. London* **67**, (1900—1901) 329; *C.-Bl.* **1901**, I. 360).

Verflüssigung. — Es gelang K. OLSZEWSKI (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **59**, (1896) 184; *C.-Bl.* **1896**, II. 885) nicht, durch Kompression und Kühlung mit flüssiger Luft das He zu verflüssigen. Auch bei schneller Druckverminderung des auf 125 bis 140 Atm. komprimierten und auf —220° abgekühlten Heliums bis auf 1 Atm. wurde kein Flüssigkeitsnebel beobachtet. Der Siedep. des He muß deshalb mindestens 20° tiefer liegen als der des Wasserstoffs. — Obwohl He durch Expandieren unter gleichzeitiger Kühlung mit festem Wasserstoff auf 9 bis 10° abs. Temp. gebracht wurde, trat keine wahrnehmbare Verflüssigung ein. Seine kritische Temperatur liegt jedenfalls unter 9°, der Siedep. wahrscheinlich bei 5°. DEWAR (*Chem. N.*

84, (1901) 49; *C.-Bl.* **1901**, II. 720). Vgl. jedoch hiermit DEWAR (*Proc. Chem. Soc.* **1897—98**, Nr. 195, 129; *C.-Bl.* **1898**, II. 83).

Brechungsvermögen. — Der Brechungsindex des Heliums ist 0.1238 (bezogen auf Luft = 1), also der kleinste bisher bei irgend einem Gase beobachtete. RAMSAY u. TRAVERS (*Proc. R. S. London* **67**, (1900) 329; *C.-Bl.* **1901**, I. 360). RAYLEIGH (*Chem. N.* **72**, (1895) 223; *C.-Bl.* **1895** II. 1112 und **1896**, I. 736) hatte früher den Brechungsindex zu 0.146 angegeben. — Eine Mischung gleicher Volumina H und He hat ein um 2.99 % niedrigeres Brechungsvermögen, als aus dem Brechungsvermögen der einzelnen Gase berechnet wird. RAMSAY u. TRAVERS (*Proc. R. S. London* **62**, (1897) 225; *C.-Bl.* **1898**, I. 429).

Viskosität. — LORD RAYLEIGH (*Proc. R. S. London* **59**, (1895) 198; *C.-Bl.* **1896**, I. 736) bestimmte die Zähigkeit des He, in dem er das Gas ein enges, 1 m langes Rohr passieren ließ; bezogen auf Luft = 1, beträgt sie 0.96. — Ueber die relative Effusionsgeschwindigkeit des Heliums s. DONNAN (*Phil. Mag.* [5] **49**, (1900) 423; *C.-Bl.* **1900**, I. 1196).

Diffusion. — Die Diffusionsgeschwindigkeit des Heliums, verglichen mit der des Wasserstoffs ist ungefähr 10 % größer als seiner durch Wägung ermittelten Dichte entspricht. RAMSAY (*Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 433). — He diffundiert nicht durch rotglühendes Pd, Pt oder Fe; RAMSAY u. TRAVERS (*Proc. R. S. London* **61**, (1897) 267; *C.-Bl.* **1897**, II. 14); es diffundiert jedoch bei höherer Temperatur durch Quarzglas. JAQUEROD u. PERROT (s. S. 158 oben). — Ueber die Diffusion von He und A s. noch R. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **14**, (1904) 801).

Verhalten gegen elektrische Entladungen. — NATTERER (*Monatsh. Chem.* **10**, (1889) 605) hatte beobachtet, daß die größte Entfernung der Elektroden, bei welcher bei konstantem Druck und konstanter Spannung noch Funken in verschiedenen Gasen überspringen, abhängig ist von der Anzahl der Atome, die in den Molekülen der Gase enthalten sind. Die größte Funkenweite wurde im Quecksilberdampf beobachtet, dessen Moleküle einatomig sind, eine kleinere in zweiatomigen Gasen, wie O, H und CO, und eine noch kleinere in mehratomigen Gasen. COLLIE u. RAMSAY (*C.-Bl.* **1896**, I. 738) fanden, daß bei konstanter Spannung und bei konstantem Druck die größte Funkenweite betrug in O 23 mm, in Luft 33 mm, in H 39 mm, in A 45.5 mm und in He 250—300 mm. Diese Versuche sprechen dafür, daß He und A einatomige Gase sind. Beim He werden bei einer Elektrodenentfernung von 200 mm keine Funken, sondern ein kontinuierliches Leuchten des Gases beobachtet. Bei den anderen Gasen ergab sich, daß bei konstanter Entfernung der Elektroden (170 mm) für jedes Gas eine bestimmte Verdünnung existiert, bei welcher die Funkenentladung in die kontinuierliche bandförmige Entladung übergeht, wenn die Spannung konstant bleibt. Der Charakter der Entladung ändert sich bei folgenden Drucken:

Luft	73—74 mm;	C_2N_2	23 mm
H_2	42—43 „ ;	atmosphär. N	33 „
O_2	81 „ ;	CO	49 „
CO_2	92—94 „ ;	He	1270 mm.

Es zeigt also ein mit He gefülltes Rohr schon bei gewöhnlichem und sogar bei höherem Drucke unter dem Einflusse elektrischer Entladungen die Erscheinungen, die andere Gase nur im evakuierten PLÜCKER'schen Rohre zeigen.

Ueber die Entladung der Elektrizität in A und He s. noch STRUTT (*Phil. Mag.* [5] **49**, (1900) 293; *C.-Bl.* **1900**, I. 747), über das Funkenpotential in Helium: RITTER (*Ann. Phys.* [4] **14**, (1904) 118; *C.-Bl.* **1904**, I. 1637).

Spektrum. — Nach RAMSAY (*Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 465) zeigt das Heliumspektrum folgende Linien:

	Wellenlänge n. CROOKES	Wellenlänge RUNGE u. PASCHEN
im Hellrot	7065.5	7065.77 7065.51
„ Hellrot, leuchtender	6678.1	6678.1
„ Gelb (D_3) stark leuchtend	5876.0	5876.21 5875.88
„ Gelbgrün, schwach	5047.1	5047.82
„ Grün, ziemlich stark	5015.9	5015.75
„ Grün, sehr stark	4922.6	4922.08
„ Blau, stark	4713.4	4713.39 4713.17
„ Blau, sehr stark	4471.5	4471.85 4471.66
„ Blauviolett	4435.7	4437.75
„ Blauviolett, schwach	4386.3	4388.11
„ Violett, ziemlich schwach	4169.4	4169 12
„ Violett	4143.9	4143.91
„ Violett	4121.3	4121.15 4120.98
„ Violett, sehr stark	4026.1	4026.52 4026 35
„ Violett, ziemlich stark	4024.15	4024.14
„ Dunkelviolett, sehr stark	3964.8	3965.08 3964.84

DE FORET PALMER jun. (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **50**, (1895) 357) hatte 1893 die Wellenlänge der Linie D_3 zu 5875.939 + 0.006 bestimmt. — CROOKES u. LOCKYER (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1103) haben viele Linien beobachtet, die RAMSAY an seinem reinsten He niemals beobachtete, und die deshalb seiner Ansicht nach nicht dem He zugehören. Siehe CROOKES (*Chem. N.* **71**, (1895) 151; **72**, (1895) 87; *C.-Bl.* **1895**, I. 687; II. 589). — Eine Linie von der Wellenlänge $\lambda = 4686.4$ im Spektrum einiger Sterne ist vielleicht eine Heliumlinie. LOCKYER u. BAXANDALL (*Proc. R. S. London* **74**, (1905) 546; *C.-Bl.* **1905**, I. 1693). — Im übrigen s. über das Spektrum des He auch unter Entdeckung (S. 150), ferner: RAMSAY, COLLIE u. TRAVERS (*J. Chem. Soc. London* **67**, (1895) 684; *C.-Bl.* **1895**, II. 455), RUNGE u. PASCHEN (*Chem.-Ztg.* **19**, (1895) 997; *Math. natw. Mitt. Berlin* **1895**, 323, 377; *C.-Bl.* **1895** II. 885, 1112); H. WILDE (*Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 466; *C.-Bl.* **1895**, II. 1065), SCHUSTER (*Chem. N.* **72**. (1895) 224; *C.-Bl.* **1895**, II. 1112), GRAY, STEWART, HOUSTOUN u. MC QUISTAN (*Proc. R. S. London* **72**, (1903) 16; *C.-Bl.* **1903**, II. 414). — Ueber den Einfluß des Quecksilberdampfes auf das Heliumspektrum s. COLLIE (*Proc. R. S. London* **71**, (1902) 25; *C.-Bl.* **1902**, II. 1290).

Ueber den *spektroskopischen Nachweis* des He in Gasgemengen siehe bei Argon (S. 164).

Löslichkeit. — He ist in Benzol und Alkohol ganz unlöslich. 1 Volum Wasser löst nur 0.0073 Volume He bei 18.2° auf, also weniger als von irgend einem anderen Gase. RAMSAY, COLLIE u. TRAVERS (*J. Chem. Soc. London* **67**, (1895) 684; *C.-Bl.* **1895**, II. 455). — 1 Volum Wasser absorbiert bei 760 mm Gasdruck folgende Mengen Helium:

bei	0°	5°	10°	20°	30°	40°	50°
	0.01500	0.01460	0.01442	0.01386	0.01382	0.01387	0.01404 Vol.

Die Löslichkeit des He in W. scheint demnach doppelt so groß zu sein, als von RAMSAY angenommen wurde. Bei etwa 25° zeigt He ein Minimum der Löslichkeit. TH. ESTREICHER (*Z. physik. Chem.* **31**, 176, Jubelbd.; *C.-Bl.* **1900**, I. 276).

1 ccm Holzkohle absorbiert bei 0° 2 ccm He, bei —185° 15 ccm He

(gemessen bei 0° und 760 mm) unter Entwicklung von 2 g-Kal. DEWAR (*Compt. rend.* **139**, (1904) 261; *C.-Bl.* **1904**, II. 637).

G. *Homogenität des Heliums.* — Wie LOCKYER u. CROOKES (*Chem. N.* **72**, (1895) 87) hatten auch RUNGE u. PASCHEN (*l. c.*) aus ihren spektroskopischen Beobachtungen geschlossen, daß das Helium kein einfaches Element sei, sondern aus zwei Gasen von verschiedener Dichte bestehe. RAMSAY, COLLIE u. TRAVERS (*Compt. rend.* **123**, (1896) 214, 542; *Proc. R. S. London* **60**, (1896) 206; **62**, (1898) 316; *C.-Bl.* **1896**, I. 738; II. 572, 916; **1898**, I. 707) versuchten, das Helium durch methodische Diffusion in diese Komponenten zu zerlegen. Sie trennten zwar Helium aus Samarskit und Cleveït durch sehr häufige fraktionierte Diffusion in zwei Gase von verschiedener Dichte, doch ergab sich, daß der eine Anteil seine höhere Dichte einem geringen Argongehalte verdankte, während der andere reines He von der Dichte 1.98 war, die sich auch nach mehrfach wiederholter Diffusion nicht mehr änderte. Es gibt also nur ein Helium. Die Schlüsse, die RUNGE u. PASCHEN aus der Natur des Heliumspektrums auf die Inhomogenität des Gases gezogen haben, sind unzuverlässig und von RUNGE u. PASCHEN selbst widerlegt worden, da sie fanden, daß auch das Spektrum des O in 2 Reihen zerlegt werden kann, deren jede aus 3 Gruppen von Linien besteht, ohne daß deswegen die Homogenität des Sauerstoffs in Zweifel gezogen wird. RAMSAY u. TRAVERS (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 135). — Der allmähliche Farbenwechsel des He bei länger dauernder Einwirkung der elektrischen Entladung in PLÜCKER'schen Röhren ist nicht durch eine zusammengesetzte Natur des He, sondern nur in der mit der Absorption des He durch die Elektroden steigenden Verdünnung zu suchen. TRAVERS (*Proc. R. S. London* **60**, (1896) 449; *C.-Bl.* **1897**, I. 630). (Vgl. auch S. 150).

H. *Verbindungen.* — Helium konnte nicht in Verbindungen übergeführt werden beim Erhitzen mit folgenden freien oder nascierenden Elementen: Na, Si, Be, Zn, Cd, B, Y, Tl, Ti, Th, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se, U, Cl, Co und Pt. Auch Leiten von Helium über ein erhitztes Gemisch von Natronkalk und Salpeter oder Natronkalk und Schwefel bewirkte keine Bildung einer Heliumverbindung. RAMSAY u. COLLIE (*Chem. N.* **73**, (1896) 259; *C.-Bl.* **1896**, II. 147). — Die Beobachtungen BERTHELOT's (*Compt. rend.* **124**, (1897) 113: *C.-Bl.* **1897**, I. 452) über die Einwirkung von He auf Benzol- und CS_2-Dämpfe unter dem Einfluß der elektrischen Entladung, konnte RAMSAY nicht bestätigen. — Nach TROOST u. OUVRARD (*Compt. rend.* **121**, (1895) 394; *C.-Bl.* **1895**, II. 711) reagiert Helium, das sich beim Erhitzen auf Rotglut mit Mg nicht merklich verbindet, unter längerem Einfluß starker elektrischer Ströme mit diesem Metall. — He scheint von Al absorbiert zu werden, was aus Beobachtungen mit einem GEISSLER'schen, mit Al-Elektroden versehenen Rohr hervorgeht. B. BRAUNER (*Chem. N.* **71**, (1895) 271; *C.-Bl.* **1895**, II. 150). — S. FRIEDLÄNDER (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 657; *C.-Bl.* **1896**, I. 1257) beobachtete, daß das He bei längerer Einwirkung der Entladungen von den Platinelektroden der GEISSLER'schen Röhren absorbiert wird, bis die Röhre durch völlige Absorption nicht leitend wird. Das absorbierte Gas kann durch Erwärmen wieder ausgetrieben werden. M. W. TRAVERS (*Proc. R. S. London* **60**, (1896) 449; *C.-Bl.* **1897**, I. 630).

I. *Verwendung.* — Wegen der Permanenz seines Gaszustandes eignet sich Helium gut zur Füllung von Gasthermometern für tiefe Temperaturen. Vergleichende Bestimmungen des Siedep. des Sauerstoffs bei wechselnden Drucken ergaben völlige Uebereinstimmung zwischen Helium- und Wasserstoffthermometer. OLSZEWSKI (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **59**, (1896) 184; *C.-Bl.*

1896, II. 885). KUENEN u. RANDALL (*Chem. N.* **72**, (1895) 295; *C.-Bl.* **1896**, I. 292). Vgl. auch DEWAR (*Sill. Am. J. Sci.* [4] **11**, (1901) 291) u. TRAVERS, SENTER u. JAQUEROD (*Chem. N.* **86**, (1902) 61; *C.-Bl.* **1902**, II. 677). — Helium in Quarzglas eignet sich nicht als thermometrische Substanz für hohe Temperaturen, da es durch Quarz hindurch diffundiert; nach sechsstündigem Erhitzen auf 1100° waren $^6/_7$ des Gases verschwunden, auch bei 510° ist die Diffusion noch deutlich bemerkbar, während sie bei 220° sehr langsam verläuft. JAQUEROD u. PERROT (*Compt. rend.* **139**, (1904) 789; *C.-Bl.* **1905**, I. 8). — A. TSCHERMAK (*Pflüger's Archiv* **88**, (1901) 95; *C.-Bl.* **1902**, I. 6) empfiehlt, das Heliumspektrum zur Wellenlängeneichung von Spektralapparaten zu verwenden. — E. DORN (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 784; *C.-Bl.* **1905**, I. 1356) schlägt PLÜCKER'sche Heliumröhren zum Nachweis schneller elektrischer Schwingungen vor.

Argon 39.9, Neon 20, Krypton 81.8, Xenon 128.

A. *Entdeckung.* — LORD RAYLEIGH hatte bei wiederholten Versuchen (*Chem. N.* **67**, (1893) 183, 198, 211; **69**, (1894) 231; **71**, (1895) 51; *Proc. R. S. London* **1893**, 134) gefunden, daß der aus der Atmosphäre durch Absorption des O erhaltene Stickstoff stets eine um $^1/_2$% höhere Dichte besitzt, als der auf chemischem Wege dargestellte: 1 l des ersteren wog 1.2572 g, des letzteren (dargestellt aus NO, N_2O, Harnstoff, NH_4NO_2 und NH_3, das durch die Einwirkung atmosphärischen Stickstoffs auf metallisches Mg und Zersetzung des Magnesiumnitrids durch W. erhalten wurde), nur 1.2505 g. Er schloß daraus, daß in der Atmosphäre ein fremdes Gas enthalten ist, das schwerer und inaktiver als N ist. RAYLEIGH u. RAMSAY (*Chem. N.* **70**, (1894) 87; *C.-Bl.* **1894**, II. 545, 725) isolierten dieses Gas durch Einwirkung starker elektrischer Funken auf ein Gemenge von Luft und O bei Gegenwart von KOH. Es blieb ein durch KOH nicht absorbierbarer Gasrest, dessen Volumen sich bei weiterem Durchschlagen von Funken nicht mehr verringerte; nach Absorption des überschüssigen O durch Kaliumpyrogallat wurde das neue Gas erhalten. Dasselbe Gas erhielten RAYLEIGH u. RAMSAY auch, als sie Luft durch Ueberleiten über rotglühendes Cu vom O befreiten und dann über erhitztes Mg leiteten. Der N wird unter Bildung von Magnesiumnitrid absorbiert, während das neue Gas zurückbleibt. Wegen seiner Inaktivität benannten die Entdecker (*Chem. N.* **71**, (1895) 51) das neue Element *Argon* (von ἀν und ἔργος) mit dem Symbol A. — Siehe hierzu DEWAR (*Chem. N.* **70**, (1894) 87, 88, 109). — Schon CAVENDISH hatte die Beobachtung gemacht, daß bei der Einwirkung des elektrischen Funkens auf ein Gemenge von Luft und Sauerstoff ein Teil des Stickstoffs nicht oxydiert wird. Es hatte also schon CAVENDISH das Argon isoliert, allerdings nicht weiter untersucht. Näheres hierüber s. bei MUGDAN (*Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge*, Bd. I (1896) 124).

Im Jahre 1898 entdeckten RAMSAY u. TRAVERS (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1610, 1762; *Proc. R. S. London* **63**, (1898) 437; *Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 564) bei der fraktionierten Destillation größerer Mengen flüssiger Luft und flüssigen Argons noch drei neue Gase, die sich durch ihren Siedep. ihre Dichte und ihre Spektra von A unterschieden, und die sie *Neon* (von νέος = neu), *Krypton* (von κρυπτός = verborgen) und *Xenon* (von ξένος = fremd) benannten, mit den Symbolen Ne, Kr und X.

RAMSAY u. TRAVERS glaubten anfänglich noch ein weiteres neues Gas im *Metargon* gefunden zu haben (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1762; *Chem. N.* **78**, (1898) 154); es stellte sich jedoch später (*Proc. R. S. London* **67**, (1900) 329; *C.-Bl.* **1901**, I. 359) heraus, daß das Metargon nur Argon war, das sein besonderes Spektrum der Beimengung eines kohlenstoffhaltigen Gases verdankte, welches sich durch die Verwendung eines kohlenstoffhaltigen Phosphors zu O-Absorption gebildet hatte. S. dazu auch DEWAR (*Chem. N.* **78**, (1898) 70) und NEOVIUS (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **66**, (1898) 162).

Natur des Argons. — Bald nach der Entdeckung des Argons wurde von DEWAR (*Chem. N.* **70**, (1894) 87, 109; *C.-Bl.* **1894**, II. 545, 725) die Ansicht ausgesprochen, daß das Argon kein neues Element, sondern eine allotrope Modifikation des N wäre, die sich unter der Einwirkung des elektrischen Funken oder des heißen Mg aus dem Luftstickstoff bilde und vielleicht die Formel N_3 habe, entsprechend der Dampfdichte 21. Diese und ähnliche Vermutungen über die Natur des Argons erwiesen sich alle als grundlos; es ist nie eine Bildung des A durch Polymerisation des N beobachtet worden. Siehe hierzu noch BRAUNER (*Chem. N.* **71**, (1895) 79, 271; **74**, (1896) 223); STONEY (*Chem. N.* **71**, (1895) 67), LECOQ DE BOISBAUDREM (*Compt. rend.* **120**, (1895) 361), PHIPSON (*Chem. N.* **71**, (1895) 91; **81**, (1900)

230), Peratoner u. Oddo (*Gazz. Chim. Ital.* **25**, (1895) II. 13), H. Schild (*Chem.-Ztg.* **19**, (1895) 854), E. A. Hill (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **50**, (1895) 359), Dennstedt (*Chem.-Ztg.* **19**, (1895) 2164), Rayleigh (*Chem. N.* **74**, (1896) 260), H. Wilde (*Compt. rend.* **125** (1897) 649), S. Jakobi (*Chem.-Ztg.* **22**, (1898) 20), J. Sperber (*Naturw. Wochenschr.* **13**, (1897) Nr. 5), S. Martin (*Proc. Chem. Soc.* **17**, (1901—1902) 259).

B. *Vorkommen.* — *1. Argon.* a) In der Atmosphäre. — Th. Schloesing fils (*Compt. rend.* **121**, (1895) 525, 604; *C.-Bl.* **1895**, II. 945, 1056) fand in 100 Vol. „atmosphärischen Stickstoffs" ($N_2 + A$) im Mittel 1.184 Vol. Argon, entsprechend 0.935 Vol. A in 100 Vol. Luft. (Bezüglich des Apparates, mit dem die Bestimmungen ausgeführt wurden s. das Original, sowie ds. Bd. S. 166). Die Versuche wurden mit Luft ausgeführt, die ca. 10 m oberhalb des Bodens in Paris gesammelt worden war. Ganz ähnliche Resultate wurden mit Luft aus 300 m Höhe gewonnen. Bringt man für den Verlust an A bei der Analyse, der im Mittel 0.7 % beträgt, eine Korrektur an, so ergibt sich der Argongehalt in 100 Vol. „atmosphärischen Stickstoffs" zu 1.192, in 100 Vol. Luft zu 0.941. Die Luft im Boden enthält weniger A als die oberhalb desselben, wahrscheinlich infolge der leichten Löslichkeit des A in Wasser. — In guter Uebereinstimmung mit Schloesing bestimmte A. Kellas (*Chem. N.* **72**, (1895) 308; *C.-Bl.* **1896**, I. 293) den Argongehalt der Luft zu 0.937 Vol.-%, während das aus Luft abgeschiedene Gemenge von N und A 1.186 Vol.-% A enthält. Diese Zahlen ergeben sich auch aus der Dichte 1.2572 des atmosphärischen Stickstoffs, der Dichte 1.2511 des reinen N und der Dichte 1.7818 des reinen A. — Moissan (*Compt. rend.* **137**, (1903) 600; *C.-Bl.* **1903**, II. 1210) hat viele Luftproben aus den verschiedensten Gegenden untersucht und eine bemerkenswerte Konstanz des Argongehalts der Atmosphäre beobachtet. Im Innern des Kontinents betrug der Argongehalt der Luft in Höhen von 0 bis 5800 m 0.932 bis 0.935 Vol.-%. Die von der Oberfläche verschiedener Meere stammenden Luftproben enthielten im allgemeinen etwas mehr A als die ersteren, jedoch blieb der Argongehalt noch in denselben Grenzen. Eine einzige, auf dem atlantischen Ozean genommene Luftprobe enthielt 0.9492Vol.-% A.

Da A in der atmosphärischen Luft enthalten ist, findet es sich auch überall da, wo die Luft Zutritt hat, sei es gasförmig, sei es in gelöstem Zustande. Da A in Wasser ungefähr 2½ mal so leicht löslich ist als N, zeigt das aus Regenwasser ausgepumpte Gas nach Entfernung des O und der anderen Beimengungen außer N ein deutlich höheres spez. Gew. als „atmosphärischer Stickstoff". Rayleigh u. Ramsay (*Chem. N.* **71**, (1895) 51; *C.-Bl.* **1895**, I. 468). — Schloesing fils (*Compt. rend.* **122**, (1896) 398; **123**, (1896) 233; *C.-Bl.* **1896**, II. 622) fand A in Schlagwettern und in einem Gase aus den Minen von Rochebelle. — Schloesing fils u. Richard (*Compt. rend.* **122**, (1896) 615; *C.-Bl.* **1896**, I. 833) haben in dem Gase der Schwimmblasen von Walen und Fischen aus verschiedenen Tiefen (bis zu 1385 m) Argon nachgewiesen (Helium wurde nicht gefunden). Das Verhältnis zwischen N und A ist in den Gasen der Schwimmblasen ungefähr dasselbe wie in atmosphärischer Luft. — Regnard u. Schloesing fils (*Compt. rend.* **124**, (1897) 302; *C.-Bl.* **1897**, I 606) fanden, daß in 1 l Pferdeblut 0.419 ccm A gelöst enthalten sind. (Im Blutfarbstoffe ist kein A vorhanden. J. Zaleski, *Ber.* **30**, (1897) 965; *C.-Bl.* **1897**, I. 1235). — Troost u. Ouvrard (*Compt. rend.* **121**, (1895) 798; *C.-Bl.* **1896**, I. 191) fanden Argon in den Gasen aus Seine- und Meerwasser. — Die Bakterien in den Wurzelknöllchen der Erbsen absorbieren neben N auch A, fixieren dieses Element aber nicht wie N. Das A ist niemals konstituierendes Element einer Pflanze. Wo seine Gegenwart festgestellt sein sollte, ist es mechanisch absorbiert, aber nicht fixiert. Tolomei (*Giorn. Farm. Chim.* **46**, 145; *C.-Bl.* **1897**, I. 1030). — S. Macdonald u. A. M. Kellas (*Chem. N.* **71**, (1895) 169; *C.-Bl.* **1895**, I. 945) hatten früher vegetabilische und tierische Stoffe auf einen A-Gehalt untersucht. Sie fanden, daß der nach der Methode von Dumas aus Erbsen und Mäusen entwickelte Stickstoff frei von A war.

b) In Mineralien. — Von den von Ramsay, Collie u. Travers auf Helium untersuchten Mineralien (s. S. 151) hat nur ein einziges, der Malakon von Hitteroe, eine spektroskopisch sichtbare Menge Argon ergeben; die anderen, welche He enthielten, haben meistens auch eine Spur A entwickelt, wie Ramsay u. Travers später durch Diffussionsversuche feststellten. Ramsay (*Ber.* **31**, (1898) III. 3113). — Auch der heliumhaltige Meteorit von Augusta County, Virginia, enthielt etwas Argon. Ramsay (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1049). — Moissan und Deslandres (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1689; *C-Bl.* **1898**, II. 82) fanden A im Cerit, G. Tschernik (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **29**, 291; *C.-Bl.* **1899**, II. 677) in Cermineralien vom Kaukasus. — Im Cleveït fand P. T. Cleve (*Compt. rend.* **120**, (1895) 834) kein Argon.

c) In Mineralwässern, Quellengasen usw. — Die aus dem Steinsalzlager von Tees bei Middlesbrough aufsteigende Soole braust über Tage auf und entläßt ein Gas, das neben N 1.24 % A enthält. Bedson u. Shaw (*Chem. N.* **72**, (1895) 48; *C.-Bl.* **1895**, II. 477). In den Quellengasen von Wildbad im Schwarzwald. H. Kayser (*Chem. N.* **72**, (1895) 89;

Chem.-Ztg. **19**, (1895) 1549). — In den Gasen einiger schwefelhaltiger Quellen der Pyrenäen. Ch. Bouchard u. Troost (*Compt. rend.* **121**, (1895) 392; *C.-Bl.* **1895**, II. 710). — Kellas u. Ramsay (*Chem. N.* **72**, (1895) 295; *C.-Bl.* **1896**, I. 292) fanden in den Gasen aus verschiedenen Mineralwässern 0.4 bis 1.14 % A. — In den Gasen der Quelle von Maizières (Côte-d'Or), Moureu (*Compt. rend.* **121**, (1895) 819), der Quellen von Bath, Rayleigh (*Chem. N.* **73**, (1896) 247), einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien, Bamberger (*Monatsh. Chem.* **17**, (1896) 604), in den Badequellen von Vöslau bei Wien, Bamberger u. Landsiedl (*Monatsh. Chem.* **19**, (1898) 114). — 1 l Gas aus der alten Schwefelquelle von Harrogate enthielt 69 ccm A, aus der Strathpefferquelle 22 ccm A. Die heißen Mineralquellen von Cauterets in den Pyrenäen enthielten neben N wechselnde Mengen von A und He. Ramsay u. Travers (*Proc. R. S. London* **60**, (1896) 442; *C-Bl.* **1897**, I. 617). — Moureu (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1335; *C.-Bl.* **1903**, I. 356) fand in den Gasen aus fünf Pyrenäenquellen Argon und zwar enthielt das der Peyré-Quelle von Ogen 0.9, das der Nehe-Quelle von Dax 1.6, das der Trou des Pauvres-Quelle von Dax 1.2, das der Vieille-Quelle von Eaux-Bonnes 1.8 und das der Saint-Augustin-Quelle von Panticosa 1.2 Vol.-% A. — Das Gas aus der heißen Bordeu-Quelle von Luchon enthält 2.56 % Argon, aber kein Helium. Moissan (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1278; *Bull. Soc. Chim.* [3] **29**, (1903) 437). — Die dem Karlsbader Sprudel entströmenden Gase enthalten A und He. Pesendorfer (*Chem.-Ztg.* **29**, (1905) 359). — Das Gas aus den Thermen von Abano enthält wahrscheinlich kein Argon. Nasini u. Anderlini (*Gazz. Chim. Ital.* **25**, (1895) 508).

Argon wurde ferner gefunden: in den Gasen aus einer Fumarole des Vesuvs, aus der Hundsgrotte, der Albulischen Wässer usw. Nasini. Anderlini u. Salvadori (*Gazz. Chim. Ital.* **30**, (1900) I. 189) — in den Gasen einer Fumarole des Mt. Pelée auf Martinique, Moissan (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1085; *Bull. Soc. Chim.* [3] **29**, (1903) 434) — in den Gasen der Fumarolen von Guadeloupe, das Gas der Fumarole du Nord enthielt 0.73 Vol.-% A, das der Fumarole Napoleon 0.68 Vol.-% Argon. Moissan (*Compt. rend.* **138**, (1904) 936; *C.-Bl.* **1904**, I. 1424).

Das Spektrum des Argons wurde niemals in dem Lichte irgend eines Himmelskörpers beobachtet. Ramsay u. Travers (*Proc. R. S. London* **60**, (1896) 442).

2. *Neon.* — Ramsay (*Proc. R. S. London* **76**, (1905) A 111; *C.-Bl.* **1905**, II. 98) fand nach dem Verfahren von Dewar (*Proc. R. S. London* **74**, (1904) 127; *C.-Bl.* **1904**, II. 817), daß 1 Volum Neon in 80790 Vol. Luft enthalten ist; dies entspricht einem Neongehalte der Luft von 0.0000086 Gew.-%. — Crookes (*Chem. N.* **78**, (1898) 198; *C.-Bl.* **1898**, II. 1115) hat in dem von Dewar aus Bath-Gas hergestellten Helium Neon nachgewiesen.

3. *Krypton.* — Der Gehalt der Atmosphäre an Krypton beträgt etwa 0.00002 %. Ladenburg u. Krügel (*Sitz.-Ber. Akad. Berlin* **1900**, 727; *C.-Bl.* **1900**, II. 418). — Die atmosphärische Luft enthält 0.000014 Gew.-% Krypton; 1 Teil Kr ist demnach in 7 Mill. Gewichtsteilen = 20 Millionen Volumteilen Luft enthalten. Ramsay (*Chem. N.* **87**, (1903) 159; *C.-Bl.* **1903**, I. 1069).

4. *Xenon.* — Die atmosphärische Luft enthält 0.0000026 Gew.-% Xenon; 1 Teil X ist in 40 Millionen Gew.-Teilen = 170 Millionen Vol.-Teilen Luft enthalten. Ramsay (*Chem. N.* **87**, (1903) 159).

C. *Darstellung.* — Argon und seine Begleiter (He, Ne, Kr, X) werden aus atmosphärischer Luft gewonnen, indem dieser zuerst der Sauerstoff und dann der Stickstoff, sowie das Kohlendioxyd und die geringen Mengen Wasserstoff auf chemischem Wege entzogen werden, während der dabei verbleibende, gegen chemische Einwirkungen völlig indifferente Gasrest, das sog. rohe Argon, durch physikalische Methoden (fraktionierte Verflüssigung, Destillation, Diffusion, Absorption) in seine Komponenten zerlegt wird.

1. Der Sauerstoff wird gewöhnlich durch Ueberleiten der Luft über glühendes met. Cu entfernt. Wenn es sich um geringe Mengen O und kleine Gasvolumina handelt, kann er auch durch gelben Phosphor absorbiert werden. Alle anderen Absorptionsmittel für O verunreinigen das Gas. Ramsay.

2. Der Stickstoff wird entfernt: a) durch Einwirkung von Induktionsfunken auf ein Gemenge von Luft mit überschüssigem O bei Gegenwart von Aetzalkali. — Die Gewinnung des rohen Argons auf diesem Wege nimmt viel Zeit in Anspruch, da in der Stunde nur 30 ccm des Stickstoff-Sauerstoff-Gemisches absorbiert werden. Es gelingt, 3 l in einer Stunde zu absorbieren, wenn man die Platinpole eines Induktionsapparates bei hoher Spannung und häufigem Wechsel in das Gemisch von Luft

und O bringt, es entsteht dann, wie CROOKES (*Chem. N.* **65**, (1892) 301) gezeigt hat, eine Flamme brennenden Stickstoffs. RAYLEIGH u. RAMSAY (*Chem. N.* **71**, (1895) 51; *C.-Bl.* **1895**, I. 467). — Nach A. BECKER (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 600; *C.-Bl.* **1903**, II. 546) erfolgt die Ueberführung des N in Stickoxyde um so besser, je enger der Raum ist, in dem die Gase an den Funken vorbeigeführt werden, und je länger die Funken selbst sind, da die Menge der entstehenden HNO_3 der Länge des Funkens proportional ist. Auch muß die Geschwindigkeit des Gasstromes eine den Dimensionen des Apparates genau angepaßte sein, so daß weder viel unverbundener N durch die Funkenstrecke hindurchgeht, noch eine Zersetzung der Stickstoffverbindungen eintreten kann. Ferner muß die Absorption der Stickstoffverbindungen eine vollständige sein. In dem Apparate BECKER's wurden in der Stunde 8 l eines Gemisches aus gleichen Teilen Luft und O absorbiert.

b) Durch Ueberleiten der vom O befreiten Luft, des sog. atmosphärischen Stickstoffs, über glühendes Mg, Ca oder Li. — Nach H. N. WARREN (*Chem. N.* **74**, (1896) 6; *C.-Bl.* **1896**, II. 337) erhält man eine Masse, die metallisches Li und etwas Ba oder Ca enthält und N mit größter Leichtigkeit, zuweilen unter Aufglühen absorbiert, wenn man CaO oder BaO mit einer konz. Lösung von LiOH tränkt, der Masse Mg beimischt und sie dann bei möglichst niedriger Temperatur in einer H-Atmosphäre erhitzt. — RAMSAY u. TRAVERS (*Z. physik. Chem.* **28**, (1899) 241); *C.-Bl.* **1899**, I. 469) entfernten die Hauptmenge des N durch zweimaliges Leiten des Gases über Mg und den Rest durch Leiten über ein rotglühendes Gemisch von wasserfreiem CaO und Mg-Pulver. — MOISSAN u. RIGAUT (*Compt. rend.* **137**, (1903) 773; *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **31**, (1904) 735; *C.-Bl.* **1904**, I. 11) reichern zunächst den getrockneten atm. Stickstoff an A an, indem sie ihn über ein pulverförmiges Gemisch von 5 Teilen CaO und 3 Teilen fett- und Al-freiem Mg leiten; es wird dadurch ein 10% A enthaltender Stickstoff gewonnen. In diesem wird durch langsames, häufig wiederholtes Hindurchleiten durch drei Röhren, von denen die beiden ersteren mit dem CaO-Mg-Gemisch beschickt sind, während die letzte kleinere CuO enthält, auf einen A-Gehalt von 90—95% gebracht. Der letzte Rest des N und H wird durch Ueberleiten des rohen Argons über dunkelrot glühendes met. Ca entfernt; vgl. auch MOISSAN (ds. Bd. S. 166). — RAMSAY u. TRAVERS (*Proc. R. S. London* **64**, (1899) 183) entfernen die geringen Mengen des in der Luft enthaltenen Wasserstoffs (s. I, 1, 58) durch Ueberleiten des Argons über rotglühendes CuO.

3. Das so dargestellte rohe Argon enthält noch He und Ne als leichtere, Kr und X als schwerere Beimengungen. Es wird durch Abkühlen mittels flüssiger Luft verflüssigt und dann fraktioniert destilliert. Am leichtesten flüchtig sind He und Ne (über deren Trennung s. S. 153), dann folgt A, schwerer flüchtig als A sind Kr und X. Das Kr hat bei der Temperatur der siedenden Luft einen beträchtlichen, X einen unmeßbar kleinen Dampfdruck. RAMSAY u. TRAVERS (*Proc. R. S. London* **64**, (1899) 183; **67**, (1900) 329; *C.-Bl.* **1899**, I. 469; **1901**, I. 359). — Ueber die Trennung der schwerflüchtigen Gase der atmosphärischen Luft durch fraktionierte Verdampfung und deren Spektra s. auch LIVEING u. DEWAR (*Proc. R. S. London* **68**, (1901) 389; *C.-Bl.* **1901**, II. 677).

Die Absonderung der inaktiven Gase von der Luft und ihre Trennung von einander ist sehr mühsam und erfordert viel Zeit und Geduld; außerdem ist ihre Reinheit nicht leicht festzustellen. Das Spektroskop ist allerdings gut zu verwenden, aber nur wenn es sich darum handelt, den Hauptbestandteil eines Gasgemisches zu erkennen, indessen nicht, wenn ein Gas nur spurenweise in anderen enthalten ist (vgl. die Angaben auf S. 164). Durch Aenderung des Druckes in der PLÜCKER'schen Röhre und durch Einschalten einer Leidener Flasche und einer Funkenstrecke wird es oft möglich, auch einen kleinen Anteil eines dieser Gase in einer großen Menge eines anderen zu erkennen; bestenfalls aber ergeben sich so nur annähernde Resultate. Endgültig ließ sich die Reinheit nur durch Wägungen feststellen. Wenn zwei Gasmengen annähernd gleiche Dichte zeigten, wurden sie fraktioniert, und dann ihre Dichten wiederum verglichen. Hatten sich diese beim Fraktionieren nicht geändert, so wurden die Gase als homogen und identisch betrachtet. RAMSAY u. TRAVERS (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 641). Bezüglich der Apparate und der speziellen Arbeitsmethoden muß auf die Originale verwiesen werden.

Argon läßt sich nach RAYLEIGH (*Phil. Mag.* [6] 5, (1903) 677; *C.-Bl.* **1903**, II. 10) vorteilhaft aus flüssiger Luft darstellen. Der Stellung des Siedep. des A zwischen denen

des N und O entsprechend, ist die Anreicherung der flüssigen Luft an O (s. I. 64) mit einer relativen Zunahme des A gegenüber dem N verbunden. Rayleigh analysierte das von flüssigen Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen verschiedener Zusammensetzung entweichende Gas, in dem er in einer Probe mittels des Hempel'schen Verfahrens den O-Gehalt feststellte, in einer anderen den N mit Hilfe elektrischer Entladungen allmählich oxydierte und den zurückbleibenden O durch P absorbierte, worauf das A unmittelbar gemessen werden konnte. Der A-Gehalt beträgt bei 30 % O im Dampf 1.3 %, bei 40—90 % O ziemlich konstant 2 %; das Verhältnis des A zur Summe von N + A wächst also bedeutend mit steigendem O-Gehalt im Dampfe und ist natürlich in der O-reicheren Flüssigkeit noch größer.

Eingehendes über die Darstellung von reinem Ne, Kr und X durch sehr häufig wiederholtes Fraktionieren siehe bei Ramsay u. Travers (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 650 bzw. 658). — Ladenburg u. Krügel (*Sitz.-Ber. Akad. Berlin* **16**, (1900) 212; *C.-Bl.* **1900**, I. 945) stellten Kr dar, indem sie den Verdampfungsrückstand (im ganzen 3 l Flüssigkeit) von 850 l flüssiger Luft vergasten und von O und N nach den bekannten Methoden befreiten. Der dabei verbleibende Rest von 3.5 l Gas wurde in flüssiger Luft kondensiert, wobei eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit erhalten wurde. Durch fraktionierte Destillation gelang es, die Flüssigkeit zu verdampfen und das Krypton als einen kristallinischen Rückstand zu erhalten. Das daraus gewonnene Gas war jedoch noch stark argonhaltig, wie die Dichtebestimmung und der spektroskopische Befund zeigten. Die von Ladenburg u. Krügel gehegte Erwartung, daß sich das Krypton aus den in flüssiger Luft schwebenden festen Teilen in größerer Ausbeute würde gewinnen lassen, hat sich nicht erfüllt; das Kr ist in der flüssigen Luft in gelöstem Zustande enthalten. Ladenburg u. Krügel (*Sitz.-Ber. Akad. Berlin* **1900**, 727; *C.-Bl.* **1900**, II. 418).

Ueber die von Dewar vorgeschlagene Abscheidung des He und Ne aus atmosphärischer Luft ohne Verflüssigung mittels Absorption durch Holzkohle bei tiefer Temperatur s. S. 153.

Vorschläge zur Darstellung von A aus atmosphärischer Luft, die jedoch keine praktische Anwendung fanden s. bei B. Brauner (*Chem. N.* **71**, (1895) 116; *C.-Bl.* **1895**, I. 737) und C. Limb (*Compt. rend.* **121**, (1895) 887).

D. *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Argon.* — *Dichte und Litergewicht.* — Argon ist ein farbloses Gas. Seine Dichte bezogen auf $O_2 = 16$ ist 19.957 oder rund 19.96, Ramsay (*Ber.* **31**, (1898) III. 3121; *Proc. R. S. London* **64**, (1899) 183; **67**, (1900) 329), auf Luft = 1 bezogen demnach = 1.3785. Ein Liter Argon wiegt bei 760 mm und 0° 1.7825 g.

Die bis zum Jahre 1898 ausgeführten Dichtebestimmungen beziehen sich alle auf sog. rohes Argon, d. h. solches, das noch He, Ne, Kr und X enthält. Wegen ihrer geringen Menge beeinflussen diese Beimengungen die Dichte, wie auch die übrigen Eigenschaften des A nicht sehr erheblich. — Rayleigh u. Ramsay (*Chem. N.* **71**, (1895) 299; **73**, (1896) 75) hatten die Dichte des rohen A im Mittel zu 19.94 (O = 16) gefunden. Der Wert ist etwas niedriger als der für reines A, weil die Hauptmenge der Verunreinigungen aus Ne besteht. — Nach Leduc (*Compt. rend.* **123**, (1896) 805; *C.-Bl.* **1897**, I. 9) wiegt ein Liter A bei 760 mm und 0° 1.780 g, nach Rayleigh 1.78151 g, nach Ramsay 1.7816 g (*Chem. N.* **79**, (1899) 13; *C.-Bl.* **1899**, I. 406). Siehe ferner noch: Rayleigh u. Ramsay (*Chem. N.* **70**, (1894) 87; **71**, (1895) 51), Ramsay u. Travers (*Chem. N.* **78**, (1898) 154; *Z. physik. Chem.* **28**, (1899) 241).

Für *das Verhältnis der spezifischen Wärmen* bei konstantem Druck und konstantem Volum fanden Rayleigh u. Ramsay (*Chem. N.* **71**, (1895) 51; *C.-Bl.* **1895**, I. 468) aus der Schallgeschwindigkeit nach der Methode von Kundt den Wert 1.61, also eine Zahl, die der für einatomige Gase berechneten Zahl 1.66 sehr nahe liegt.

Das *Atom- und Molekulargewicht* des A bezogen auf 0 = 16 ist demnach 39.9. — Ueber das Atomgewicht des A s. auch Wetherel (*Chem. N.* **90**, (1904) 260; *C.-Bl.* **1905**, I. 7), über den Durchmesser des A-Moleküls, J. H. Jeans (*Phil. Mag.* [6] 8, (1904) 692; *C.-Bl.* **1905**, I. 124),

Der Ausdehnungskoeffizient des A ist zwischen 0° und dem Siedep. des Bromnaphtalins (280°) normal und gleich dem der Luft und des Wasserstoffs. Kuenen u. Randall (*Chem. N.* **72**, (1895) 295; *C.-Bl.* **1896**, I. 292). — Das Produkt aus Volum und Druck nimmt bei A bei 11.2° mit zunehmendem Drucke erst beträchtlich ab und steigt erst von sehr hohen Drucken an langsam bei zunehmendem Drucke, ohne daß der theoretische

Wert bei 100 Atm. erreicht wird. Bei 100° nimmt PV erst zu und dann ab. Ramsay u. Travers (*Proc. R. S.* **67**, (1900) 329; *C.-Bl.* **1901**, I. 360).

Verflüssigung. — Argon kann durch Kompression und Temperaturerniedrigung in eine klare, farblose Flüssigkeit verwandelt werden. Olszewski (*Chem. N.* **71**, (1895) 51; *C.-Bl.* **1895**, I. 469), Ramsay u. Travers (*Proc. R. S. London* **67**, (1900) 329; *C.-Bl.* **1901**, I. 360).

	Olszewski	Ramsay u. Travers
Krit. Temperatur	—119.8 bis —121.6°	—117.4° bzw. 155.6° abs. T.
Krit. Druck	50.6 Atm.	40.2 m Hg
Siedep. bei 760 mm Hg	— 186.9°	—186.1° bzw. 86.9 abs. T.

(Die Angaben Olszewski's beziehen sich auf rohes Argon.)

Die Dichte des flüssigen A ist 1.5, Olszewski; 1 ccm flüssigen A wiegt 1.212 g; das Molekularvolumen ist demnach 32.92. Ramsay u. Travers. — Bei — 189.6° erstarrt A zu einer festen eisartigen Masse. Olszewski. — Nach Ramsay u. Travers (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 686) ist der Schmelzp. des A — 187.9° (bzw. 85.1° abs. Temp.). — Tabellen über den Dampfdruck das A bei verschiedenen Temperaturen s. bei Ramsay u. Travers (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 665). — Ueber die Veränderung der Oberflächentension des flüssigen A mit der Temperatur s. Baly u. Donnan (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 115; *J. Chem. Soc. London* **81**, (1902) 907). — Argon zeigt auch in der Nähe seines Siedep. kein Anzeichen einer Polymerisierung. Ramsay u. Travers (*Proc. R. S. London* **64**, (1899) 183).

Das *Brechungsvermögen*, nach einer Methode von Fraunhofer bestimmt, ist $\frac{\text{Brechbarkeit im A}}{\text{Brechbarkeit in Luft}} = 0.961$. Rayleigh (*Chem. N.* **73**, (1896) 75; *C.-Bl.* **1896**, I. 736). Die Zahl bezieht sich auf mittleres gelbes Licht und rohes A. — Das Brechungsvermögen des (rohen) A bezogen auf Luft = 1 ist 0.9596. Ramsay u. Travers (*Proc. R. S. London* **62**, (1897) 225; *C.-Bl.* **1898**, I. 429). — Das Brechungsvermögen des reinen A bestimmten Ramsay u. Travers (*Proc. R. S. London* **64**, (1899) 183; *Z. physik. Chem.* **28**, (1899) 241) nach der Methode von Rayleigh zu 0.9665, später (*Proc. R. S. London* **67**, (1900) 329) zu 0.968. Vgl. auch Ramsay (*Ber.* **31**, (1898) III. 3121).

Argon ist für ultraviolette Strahlung durchlässig. E. Meyer (*Ber. dtsch. physik. Ges.* **2**, (1905) 362; *C.-Bl.* **1905**, I. 424).

Die *Zähigkeit* des A, bezogen auf Luft = 1, ist 1.21. Rayleigh (*Chem. N.* **72**, (1895) 223; **73**, (1896) 75). — Ueber die Zähigkeit des A bei verschiedenen Temperaturen s. Rayleigh (*Proc. R. S. London* **64**, (1900) 68; *C.-Bl.* **1900**, I. 752). — Ueber die relativen Effusionsgeschwindigkeiten von A und He s. P. G. Donnan (*Phil. Mag.* [5] **49**, (1900) 423; *C.-Bl.* **1900**, I. 1196).

Die *Diffusionsgeschwindigkeit* von A (und He) ist größer, als dem Gesetz der Proportionalität mit den Reziproken der Quadratwurzeln aus den Dichten entspricht. Ramsay u. Collie (*Proc. R. S. London* **60**, (1897) 206). — A diffundiert durch poröse Thonröhren langsamer als Stickstoff. Rayleigh u. Ramsay (*Chem. N.* **71**, (1895) 51). — Argon diffundiert schneller durch Kautschuk als N, aber nicht so viel schneller, daß die Diffusion zur Gewinnung von A aus Luft zweckmäßig benutzt werden könnte. Rayleigh (*Phil. Mag.* [5] **49**, (1900) 220). — Argon diffundiert nicht durch rotglühendes Pd, Pt oder Fe. Ramsay u. Travers (*Proc. R. S. London* **61**, (1897) 267; *C.-Bl.* **1897**, II. 14). — Ueber die Diffusion von A und He vgl. R. Schmidt (*Ann. Phys.* [4] **14**, (1904) 801; *C.-Bl.* **1904**, II. 758).

Argon zeigt im Vergleich mit anderen Gasen eine sehr geringe dielektrische Kohäsion (Widerstandskraft gegen das Durchschlagen des elektri-

schen Funkens); sie ist 6.8 mal niedriger als für H und 14 mal schwächer als für Luft. E. BOUTY (*Compt. rend.* **138**, (1904) 616; *C.-Bl.* **1904**, I. 1058).

Spektrum. — Das Spektrum des A ist zuerst von CROOKES (*Phil. Trans.* **186**, (1895) A, 242; *Chem. N.* **71**, (1895) 51; **72**, (1895) 66; *C.-Bl.* **1895**, I. 468) untersucht worden. Er beobachtete bei niederer elektromotorischer Kraft das Auftreten eines roten, bei stärkerer das eines blauen Lichtes in der PLÜCKER'schen Röhre. Im ersteren Fall treten bei 3 mm Druck zwei deutliche Streifen bei den Wellenlängen 696.56 und 705.64 auf; in letzterem Falle hat das Spektrum 119 Linien, von denen sich nur 26 unter den 80 Linien des rot leuchtenden Gases finden. — EDER u. VALENTA (*C.-Bl.* **1895**, II. 1027; *Sitz.-Ber. Akad. Wien* **104**, (1895) II. 1171; *C.-Bl.* **1896**, I. 635) haben das rote und das blaue Spektrum des A näher untersucht; bezüglich der Resultate muß auf das Original verwiesen werden. Bei Anwendung sehr großer Kondensatoren mit einem sehr großen Ruhmkorff und starken Strömen in der Primärspule erhielten sie, namentlich bei 15—20 mm Druck ein drittes Spektrum von glänzend weißem Lichte. Es treten in diesem Spektrum bei 2—10 mm neue Linien auf; Linien des blauen Spektrums werden teils heller, teils schwächer, die des roten Spektrums verschwinden vollständig. Bei 20 mm zeigen einige Linien des blauen oder roten Spektrums in dem dritten Spektrum eine deutliche Verschiebung, während andere Linien unverändert bleiben. Die Verschiebungen sind abhängig vom Druck, der Art der elektrischen Erregung und der Temperatur. — Untersuchungen über das rote und blaue Spektrum des A s. noch bei H. KAYSER (*Chem. N.* **72**, (1895) 99; *Math. natw. Mitt. Berlin* **1896**, 221; *C.-Bl.* **1895**, II. 710; **1896**, II. 335). — Ueber vermutliche Beziehungen zwischen dem Spektrum des A und dem des Nordlichtes s. BERTHELOT (*Compt. rend.* **120**, (1895) 662; *C.-Bl.* **1895**, I. 868). Ferner s. noch NEWALL (*Chem. N.* **71**, (1895) 115), DESLANDRES (*Ann. Chim. Phys.* [7] 7, (1895) 18), NASINI, ANDERLINI u. SALVADORI (*Gazz. Chim. Ital.* **30**, (1900) I. 189) und LIVEING u. DEWAR (*Proc. R. S. London* **68**, (1901) 389).

Spektroskopischer Nachweis von Argon und Helium in Gasgemengen. — COLLIE u. RAMSAY (*C.-Bl.* **1896**, I. 739) untersuchten, welche Beimengungen A und He an einem fremden Bestandteil enthalten können, ohne daß ihre spektroskopischen Merkmale verschwinden. Es ergab sich, daß das Spektrum mancher Gase bei bestimmter Beimengung eines fremden Gases verschwindet, aber bei weiterer Verdünnung wieder auftritt. So war das He-Spektrum in einem Gemenge von 1 Teil He und 2 Teilen H bei einem Gesamtdruck von 2.61 mm nicht mehr sichtbar, trat aber wieder deutlich auf als der Gesamtdruck des Gasgemenges auf 0.43 mm herabgesetzt wurde. Bei 0.072 mm war das He-Spektrum etwa ebenso intensiv als das H-Spektrum, bei 0.012 mm wurde es stärker als dieses, bei 0.00033 mm waren beide Spektren schwach aber erkennbar. Es wurden folgende untere Grenzzahlen für die spektroskopische Nachweisbarkeit eines Gases in einem Gemisch festgestellt:

He in H_2	33.0	%;	He unsichtbar bei 2.61 mm
He in H_2	10.0	„ ;	He eben sichtbar beim niedrigsten Druck
H_2 in He	0.001	„ ;	H_2 sichtbar bei allen Drucken
N_2 in He	0.01	„ ;	N_2 fast unsichtbar
He in N_2	10.0	„ ;	He schwer zu entdecken
A in He	0.06	„ ;	sichtbar bei allen Drucken
He in A	33.0	„ ;	unsichtbar bei 2.62 mm
He in A	25.0	„ ;	unsichtbar bei 0.58 mm
N_2 in A	0.42	„ ;	unsichtbar bei 0.17 mm
N_2 in A	0.08	„ ;	sichtbar bei 1.05 mm, unsichtbar bei 0.18 mm
A in N_2	37 0	„ ;	kaum sichtbar bei irgend einem Druck
A in O_2	2.3	„ ;	schwer zu erkennen bei 1.04 mm.

Ueber eine Versuchsanordnung, die es gestattet, das eine Prozent A in der Luft direkt spektralanalytisch nachzuweisen s. WARBURG u. LILIENFELD (*Sitz.-Ber. Akad. Berlin* **1904**,

1196; *C.-Bl.* **1904**, II. 917) und LILIENFELD (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 931; *C.-Bl.* **1905**, I. 1735); über eine Versuchsanordnung, bei der man noch 0.7 % He in einem Gemenge mit N spektroskopisch erkennen kann s. LILIENFELD (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 931). Ferner s. noch DEWAR (*Proc. R. S. London* **74**, (1904) 127; *C.-Bl.* **1904**, II. 817).

Löslichkeit des Argons. — 100 ccm Wasser lösen bei 13.9° 4.05 ccm Argon, also $2\frac{1}{2}$ mal soviel als Stickstoff. RAYLEIGH u. RAMSAY (*Chem. N.* **71**, (1895) 51). — Bei 38° absorbiert 1 l Wasser 25.7 ccm A, 1 l Blut 25.3 ccm Argon. REGNARD u. SCHLOESING FILS (*Compt. rend.* **124**, (1897) 302; *C.-Bl.* **1897**, I. 606). — 1 Volum W. absorbiert bei 760 mm Gasdruck die folgenden Volume Argon:

bei	0°	5°	10°	20°	30°	40°	50°
	0.05780	0.05080	0.04525	0.03790	0.03256	0.02865	0.02567.

TH. ESTREICHER (*Z. physik. Chem.* **31**, 176 (Jubelbd.); *C.-Bl.* **1900**, I. 276).

Analog den bereits bekannten Hydraten von Gasen verbindet sich A mit W. unter Bildung eines kristallinischen, dissoziierbaren Hydrates. Zur Darstellung wird A in Gegenwart von W., welches auf 0° abgekühlt ist auf 150 Atm. komprimiert und ein Punkt der Röhre abgekühlt bis das W. an diesem Punkte erstarrt. Es beginnt dann bald eine Kristallisation, welche sich von dem abgekühlten Punkte aus verbreitet. Die an den Wänden der Röhre haftende Wasserschicht verwandelt sich in farblose Kristalle, welche wahrscheinlich ein Argonhydrat vorstellen. Wie alle Gashydrate ist das Argonhydrat dissoziierbar; bei 0° ist die Dissoziationstension 105 Atm., bei +8° erreicht sie 210 Atm. VILLARD (*Compt. rend.* **123**, (1896) 377; *C.-Bl.* **1896**, II. 651).

1 ccm Holzkohle absorbiert bei 0° 12 ccm A, bei −185° 175 ccm A (gemessen bei 0° und 760 mm Druck), unter Entwicklung von 25 g-Kal. DEWAR (*Compt. rend.* **139**, (1904) 261; *C.-Bl.* **1904**, II. 637).

Verbindungen. — Argon widersteht allen bisher geprüften chemischen Einwirkungen. Es wird weder von H, noch von O unter der Einwirkung elektrischer Entladungen, noch von Cl, P, S, Te, Na, K, NaOH, Natronkalk, KNO_3, Na_2O_2, Polysulfiden, Platinschwamm, Platinmohr, Königswasser, Bromwasser, $KMnO_4$, naszierendem Si oder Br unter wechselnden Bedingungen angegriffen. RAYLEIGH u. RAMSAY (*Chem. N.* **71**, (1895) 51; *C.-Bl.* **1895**, I. 469). — MOISSAN (*Compt. rend.* **120**, (1895) 966; *C.-Bl.* **1895**, II. 9, 1065) hat Ti, B, Li, Ur in einer Argonatmosphäre auf hohe Temperaturen erhitzt, ohne eine Einwirkung zu erzielen. Mit Fluor in einem Zylinder aus Platin zusammengebracht, reagiert A bei gewöhnlicher Temp. auch beim Durchschlagen eines elektrischen Funkens nicht. — Von der Ueberlegung ausgehend, daß, wenn A eine Verbindung gäbe, diese wahrscheinlich endotherm sein würde, und von der ferneren Ueberlegung, daß endotherme Verbindungen bei den höchsten Temperaturen stabiler sind, ließ RAMSAY (*Chem. N.* **72**, (1895) 51; *C.-Bl.* **1895**, II. 524) den elektrischen Lichtbogen zwischen Kohlen in einer Atmosphäre von trockenem A überspringen. Er beobachtete dabei zwar eine Volumvermehrung, die jedoch von der Bildung von CO herrührte, das sich aus dem von der Kohle okkludierten O bildete. — Bei der Einwirkung von Generatorgas auf ein Gemisch von $BaCO_3$ und C bei sehr hoher Temp. entsteht ein an Baryumcyanid reiches Produkt, ohne daß A unter diesen Bedingungen reagiert. Stille Entladungen in einer Atmosphäre von A und CCl_4-Dampf bewirken keine Bildung einer A-Verbindung. RAMSAY u. COLLIE (*Chem. N.* **73**, (1896) 259; *C.-Bl.* **1896**, II. 147); s. auch CROOKES (*Chem. N.* **72**, (1895) 99). — Nach TROOST u. OUVRARD (*Compt. rend.* **121**, (1895) 394; *C.-Bl.* **1895**, II. 711) reagiert A, das sich beim Erhitzen auf Rotglut mit Mg nicht merklich verbindet, unter längerem Einfluß starker Ströme mit diesem Metall. — Argon wird durch Mg-Band bei hohen Temperaturen

(1500—2000°) nicht absorbiert. NASINI u. ANDERLINI (*Atti R. Accad. Lincei* [5] **13**, (1904) I. 535; *C.-Bl.* **1904**, II. 291). — S. FRIEDLÄNDER (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 657; *C.-Bl.* **1896**, I. 1257) beobachtete, daß das Argon (wie das He) in GEISSLER'schen Röhren bei längerer Einwirkung der Entladungen von den Platinelektroden absorbiert wird. Ueber die Absorption des A durch verstäubtes Elektrodenmetall (Al und Pt) s. auch KAYSER (*Math. natw. Mitt. Berlin* **1896**, 221) und TRAVERS (*Proc. R. S. London* **60**, (1896) 449; *C.-Bl.* **1897**, I. 630).

BERTHELOT (*Compt. rend.* **120**, (1895) 581, 797, 1316; **124**, (1897) 113; **129**, (1899) 71, 378; *Ann. Chim. Phys*, [7] **19**, (1900) 66, 89) ließ A auf Benzol- und CS_2-Dämpfe, ferner auf Quecksilberdimethyl und Quecksilberdiphenyl unter dem Einfluß der elektrischen Entladung einwirken und will dabei eine mehr oder weniger beträchtliche Abnahme des Argonvolumens beobachtet haben. Er hat jedoch aus den Reaktionsprodukten keine A-Verbindung isoliert, zudem konnte RAMSAY (*Ber.* **31**, (1898) III. 3112) trotz vieler Bemühungen BERTHELOT's Resultate nicht bestätigen. Siehe dazu noch BERTHELOT u. DESLANDRES (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1386), DORN u. ERDMANN (*Ann. Chem.* **287**, (1895) 230).

Physiologische Wirkung. — Argon nimmt an der Respiration keinen aktiven Anteil, der ausgeatmete Stickstoff enthält fast dieselbe Menge A wie der gewöhnliche „atmosphärische Stickstoff". KELLAS (*Chem. N.* **72**, (1895) 308; *C.-Bl.* **1896**, I. 293). Siehe auch unter Vorkommen des A im Blute (S. 159).

Gasanalytische Bestimmung des Argons. — TH. SCHLOESING FILS (*Compt. rend.* **121**, (1895) 525; *C.-Bl.* **1895**, II. 945) leitet zur Bestimmung des A Luft durch ein auf Rotglut erhitztes mit Cu und CuO gefülltes Verbrennungsrohr und durch eine konz. KOH-Lösung in ein Volumenometer, in welchem der atm. Stickstoff genau gemessen wird. Aus diesem wird das Gas in ein System von Röhren, welches evakuiert werden kann, geleitet. Alle Verschlüsse sind mittels Hg gedichtet. Der wesentlichste Teil des Röhrensystems ist ein mit Gasflammen zu erhitzendes Glas-, Porzellan- oder Stahlrohr, welches mit Mg-Spänen und CuO gefüllt ist. Nachdem das ganze Rohrsystem evakuiert und das Mg-Rohr auf Rotglut erhitzt ist, läßt man das Gas aus dem Volumenometer langsam einströmen und mittels einer Quecksilberpumpe über das glühende Mg zirkulieren; der N wird absorbiert und das nicht absorbierte A wird nach Beendigung des Versuches in eine Meßröhre geleitet und der ganze Apparat zweimal mit CO_2 nachgespült unter Evakuieren. Das dann im A befindliche CO_2 wird mittels KOH entfernt und das A von den letzten Spuren N durch Vermischen mit reinem O_2 und Durchschlagenlassen der Funken eines Ruhmkorffs in Gegenwart von etwas KOH, bis sich das Volumen nicht mehr ändert, befreit. Der O wird durch P absorbiert, und das gereinigte A in einem kleinen Volumenometer gemessen. — GUNTZ (*Compt. rend.* **120**, (1895) 777; *C.-Bl.* **1895**, I. 945) erhitzt zum Nachweise des A den aus der Luft durch Absorption des O gewonnenen Stickstoff in einem Glasrohr, in dem sich ein Schiffchen mit elektrolytisch gefälltem Li befindet, und an dem ein Manometer angebracht ist. Der N wird nach längerem Erhitzen fast gänzlich vom Li absorbiert, der Rest besteht aus A. — H. MOISSAN (*Compt. rend.* **137**, (1903) 600; *C.-Bl.* **1903**, II. 1210) verwendet zur Bestimmung des A-Gehaltes der Luft metallisches Ca als Absorptionsmittel für O, N und H. Ein abgemessenes Volum (etwa 1 l) trockener Luft wurde 3 Stunden lang durch zwei Röhren geleitet, deren Inhalt in dem einen Fall ein Gemisch von Mg und CaO, in dem anderen etwa 1 g met. Ca in Form kleiner Kristalle war und eine Temperatur von 500° besaß.

Verwendung. — Argon wurde zur Füllung von Gasthermometern empfohlen, da es als einatomiges Gas bei höheren Temperaturen keiner Dissoziation unterliegt und da sein Ausdehnungskoeffizient normal und gleich dem der Luft und des Wasserstoffs ist. QUINAN (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 477; *C.-Bl.* **1895**, II. 11), KUENEN u. RANDALL (*Chem. N.* **72**, (1895) 295; *C.-Bl.* **1896**, I. 292).

II. *Neon, Krypton und Xenon.* — Neon, Krypton und Xenon sind wie A und He farblose, völlig indifferente Gase, die sich bei entsprechender Temperaturerniedrigung in Flüssigkeiten bzw. in feste Körper verwandeln. Ihre physikalischen Konstanten sind in folgender Tabelle vereinigt; vgl. RAMSAY u. TRAVERS (*Proc. R. S. London* **67**, (1900) 329; *Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 641; *Chem. N.* **87**, (1903) 159; *C.-Bl.* **1901**, I. 360; **1903**, I. 1069).

	Neon	Krypton	Xenon
Brechungsvermögen (Luft = 1)	0.2345	1.450	2.368
Gasdichte (0 = 16)	9.97	40.88	64
Atom- u. Molekulargewicht	20	81.8	128
Siedep. bei 760 mm	—	121.33° abs. T.	163.9° abs. Temp.
Schmelzp.	—	104° abs. T.	133° abs. Temp.
Krit. Temperatur	unter 68° abs.	210.5° abs. T.	287.75° abs. Temp.
Krit. Druck (mm Hg)	—	41240	43500
Gewicht von 1 ccm Flüssigkeit	—	2.155 g	3.52 g
Atom- und Molekularvolum	—	37.84	36.40

Das Verhältnis der spez. Wärme bei konstantem Druck zu der bei konstantem Volum nähert sich auch bei Ne, Kr und X dem für einatomige Gase berechneten Wert 1.66. Allerdings wurden keine Messungen mit reinem Ne, Kr oder X ausgeführt, wohl aber eine Reihe von Versuchen mit den nahezu reinen Gasen. — Neon kann nur mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff verflüssigt werden.

Bezüglich des Dampfdruckes der Gase bei verschiedenen Temperaturen, sowie bezüglich des Verhältnisses zwischen Druck und Volumen muß auf die Tabellen in den oben zitierten Originalen verwiesen werden.

Neon gibt im Plückerrohr ein orangerotes, glänzendes Licht wie eine Flamme; das Spektrum ist durch glänzende Linien in Rot, Orange und Gelb charakterisiert. Im Blau und Violett sind nur wenige schwache Linien vorhanden, im Grün zwei Linien bei $\lambda = 5030$ und 5400. Ramsay u. Travers (*Proc. R. S. London* **63**, (1898) 437; *Chem. N.* 78, (1898) 154; *C.-Bl.* **1898**, II. 81, 852). — Krypton gibt im Plückerrohr ein hellviolettes, Xenon ein himmelblaues Licht. — Eine eingehende Untersuchung der Spektra von Ne, Kr und X wurde von Baly ausgeführt (*Proc. R. S. London* **72**, (1903) 84; *C.-Bl.* **1903**, II. 612). Die Spektra sind aus hellen Linien zusammengesetzt und völlig charakteristisch. Während Ne nur ein Spektrum besitzt, haben Kr und X deren zwei; das kompliziertere tritt auf, wenn in den Stromkreis eine Leidener Flasche mit Funkenstrecke eingeschaltet wird. Ungefähr 40 schwache Linien dieses zweiten Spektrums sind dem Kr und X gemeinsam, woraus mit Wahrscheinlichkeit auf die Gegenwart eines fremden Elementes mit höherem Atomgewicht geschlossen werden kann. Näheres über die einzelnen Spektra s. im Original. Ferner s. noch Ramsay u. Travers (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1610; *Chem. N.* 78, (1898) 154), Liveing u. Dewar (*Proc. R. S. London* **68**, (1901) 389).

Verbindungen des Neons, Kryptons oder Xenons wurden bisher nicht erhalten.

W. Prandtl.

STICKSTOFF.

L. SPIEGEL, „*Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbb.*" FR. VIEWEG u. SOHN, Braunschweig 1903.

Die übrige Literatur s. am Kopfe der einzelnen Verbindungen und unter „Atmosphärischer Luft."

Nitrogenium, Stickgas, Salpeterstoff, mephitische oder verdorbene Luft, französisch Azote (Symbol Az), Nitrogène.

I. *Geschichte.* — RUTHERFORD zeigte 1772, daß der zur Unterhaltung des Atmens und der Verbrennung nicht taugliche Bestandteil der Atmosphäre eine besondere Luftart ist. (*Dissert. inaug. de aere fixo dicto aut mephitico*, Edimbourg 1772). PRIESTLEY u. SCHEELE stellten 1774—1777 den anderen, die Verbrennung und das Atmen unterhaltenden Bestandteil der Luft für sich dar, so daß die Luft seit 1777, z. B. von BERGMANN, als ein Gemenge von viel mephitischer, von nicht soviel reiner und von noch weniger fixer Luft erkannt war, KOPP (*Entw. der Chemie*, München 1871, 117). Daß der aus atmosphärischer Luft dargestellte Stickstoff ein Gemisch dieses Elementes mit anderen Gasen (Argon, Neon usw.), lehrten erst 1894 die Arbeiten Lord RAYLEIGH's u. RAMSAY's.

II. *Vorkommen.* — Freier Stickstoff macht annähernd $^4/_5$ Volumteile der atmosphärischen Luft aus (s. darüber diesen Bd. S. 50 ff.).

Wasser, das der Luft ausgesetzt ist (Meer-, See-, Flußwasser, Regenwasser usw.) enthält stets N gelöst. Außerdem findet sich elementarer N in den meisten Mineralwässern, häufig mit Argon und Helium gemischt. Das Gas, welches der heißen Quelle von Yalova (Klein-Asien) entströmt, besteht zu 97 % aus N. J. L. SMITH (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 110; *Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **12**, 366). — In Maizières (Côte-d'Or) existiert eine Mineralquelle, aus der in Menge große Gasblasen entweichen, welche hauptsächlich aus N bestehen. CH. MOUREN (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **15**, (1896) 5 u. 626). — BUNSEN (*Gasometr. Methoden*, 2. Aufl. S. 79) fand im Gas einer Geisirgruppe im Norden von Island 99.5 % N. — Das Gas, welches im Mineralwasser von Jouhe bei Dôle (Jura) gelöst ist, enthält 61.16 Vol. Proz. N. P. BOURCET (*J. Pharm. Chim.* [6] **11**, 233; *Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **23**, (1900) 144). — Nach E. LUDWIG (*C.-B.* **1890** b, 468 u. 846) findet sich im frei ausströmenden Gas der Therme von Gradačac 96.17 % N, der Therme von Olovo 84.82 %, von Gorni Seher in Banjaluka 74.11 %, von Slatina Ilidze bei Banjaluka 5.44 % N. — Auch das Gas der Quelle von Perchtelsdorf bei Wien enthält N. FR. RAGSBY (*Jahrbuch d. k. k. geolog. Reichsanstalt* **4**, 631). — In dem Gas, das den Quellen des Mont Dore entsteigt, findet sich 0.45 % N. PARMENTIER u. HURION (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1190). — Die Gase des Wassers von Bagnoles bestehen zu 90.5 % aus N. BOMHARD u. DESGREZ (*Compt. rend.* **123**, (1896) 969). — Den Thermen von Abano entströmt ein Gas mit einem Gehalt von 75.7 % N. NASINI u. ANDERLINI (*Gaz. chim.* **25**, (1895) II, 508; *Ber.* **29**, (1896) R. 271). — Aus dem Basin der Badequelle von Vöslau bei Wien steigt ein Gas auf von 91 Vol. Proz. N. M. BAMBERGER u. LANDSIEDL (*Monatsh. Chem.* **19**, (1898) 114). Nach SIEGMUND u. INHASZ (*Sitzungsber. Akad.* in Wien **1866**, I. 54; II. 216) enthält dieses Gas 94.83 % N. — N wurde ferner gefunden in Quellengasen von S. Omobono bei Bergamo. CARRARA (*Gaz. chim.* **27**, (1897) II. 559), in den Levico-Quellen, LUDWIG u. V. ZEYNEK (*Wien. klin. Wochenschr.* **11**, 364), in den

Quellgasen von S. Agnese in Bagno di Romagna, PURGOTTI u. ANELLI (*Gaz. chim.* 28, (1898) I. 349).

Außerdem kommt N in manchen Gasquellen vor. In West-Bloomfield strömen aus einem 150 m tiefen Bohrloch stündlich 450—500 cbm Gas aus mit einem Gehalt von 4.31 % N. H. WURTZ (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **49**, (1870) 336). — VAN BREUKELEVEN (*Rec. trac. chim. Pays-Bas* **15**, (1896) 280) fand in einem Brunnengas in Nord-Holland 6.3 % N. —

Gase vulkanischen Ursprungs enthalten N als Bestandteil in wechselnder Menge. — Auch den schlagenden Wettern der Kohlenbergwerke findet sich N beigemischt. T. SCHLÖSING (*Compt. rend.* **123**, (1896) 233, 302).

Nicht selten kommt elementarer N in Gesteinseinschlüssen vor. Schon 1822 fand DAVY (*Phil. Trans.* **1822**, 367) in flüssigen Gesteinseinschlüssen N. — W. F. HILLEBRAND (*Chem. N.* **64**, (1891) 221, 230, 244, 255, 279, 290, 302) stellte ausgedehnte Untersuchungen an über das Vorkommen von N im Uranit, der von dem Gas bis zu 2.5 % enthalten soll. — W. N. HARTLEY (*J. Chem. Soc.* (*London*) **29**, (1876) 137 u. **30**, (1876) 237) schloß aus seinen Bestimmungen des kritischen Punktes flüssiger Einschlüsse auf Anwesenheit von N in einer Anzahl Mineralien. — Erhitzt man Granit, Porphyr, Schlangenstein, Lherzolit, so entweichen Gase, die eine geringe Menge N enthalten. A. GAUTIER (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **25**, (1901) 403). — Ferner fanden TILDEN (*Proc. R. S.* **60**, (1897) 453) und CZERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **29**, (1897) 292) gelegentlich der Prüfung auf Helium elementaren N als Einschluß in verschiedenen Mineralien. — Nach einer Untersuchung von CH. ERKIN (*J. Chem. Soc.* (*London*) **24**, (1871) 64) enthalten die verschiedenen Gesteine eines Hügels bei Bath in 1 000 000 Teilen: Grauer Kalkmergel 1.1 Teile N, Haupt-Oolith 1.3 Teile N, Mineralien des grünen Sandsteins 2.23 Teile N, Mineralien des Lias 3.6 bis 4.0 Teile N, Mineralien der der Walkerde 3.0 Teile N, Unterer Oolith 6.9 bis 7.6 Teile N. — W. N. HARTLEY (*J. Chem. Soc.* (*London*) **29**, (1876) 137 u. **30**, (1876) 237) glaubt im Sapphir und Topas Stickstoff einschlüsse beobachtet zu haben. Auch Steinkohlen, Braunkohlen usw. schließen manchmal N ein. —

Eisen und Stahl enthalten stets geringe Mengen N, vielleicht ganz oder teilweise als Stickstoffeisen gebunden. Im Meteoreisen von Lenarto (Ungarn) fand BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **53**, (1861) 77) mit Sicherheit N, und zwar 0.011 %. — A. H. ALLEN (*Chem. N.* **40**, (1879) 135 u. **41**, (1880) 231) wies im Stahl N nach, indem er über das rotglühende Metall Wasserdampf leitete, wodurch NH_3 gebildet wurde. — Nach O. SILVESTRI (*Gaz. chim.* **5**, (1875) 301; *Ber.* **1875**, 1356 (Corresp.); *Pogg. Ann.* **157**, (1875) 165) bedeckte eine metallische, fast silberglänzende Substanz frische Aetnalava als dünne Schicht. Diese Substanz war Stickstoffeisen mit einem Gehalt von 9.141 % N. — Nach Untersuchungen von JOHN PARRY (*Am. Chemist.* **4**, (1874) 254) entströmen dem Eisen, wenn es im Vakuum erhitzt wird, Gase, die stickstoffhaltig sind. Der Prozentgehalt dieser Gase an N ist für Spiegeleisen = 0 %, für weißes Roheisen = 6.88 %, für Schmiedeeisen = 1.718 %, für graues Roheisen = 3.250 %, für Stahl = 6.488 %.

Als wesentlicher Bestandteil chemischer Verbindungen findet sich der N ganz außerordentlich verbreitet. Von den in der Natur vorkommenden anorganischen, stickstoffhaltigen Verbb. seien hier nur die Nitrate und Ammoniumsalze, von den organischen die Eiweißstoffe und Alkaloide als besonders wichtig hervorgehoben.

C. A. YOUNG (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] **4**, (1872) 356) fand einige Koinzidenzen im Spektrum von N und Sonne, welche die Existenz dieses Elementes in der Sonne wahrscheinlich machen. — Zu demselben Resultat kam H. DRAPER (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 89) durch Vergleichung photographischer Aufnahmen des Sonnenspektrums mit solchen des Stickstoffspektrums. — CH. FIEVEZ (*Phil. Mag.* [5] **9**, (1880) 309) machte die Beobachtung, daß im mehrlinigen Spektrum eines Gases einzelne Linien verschwinden, wenn ein gewisser Teil des Lichtes durch ein Diaphragma abgeblendet wird. Ein derartig modifiziertes Spektrum des N zeigt merkwürdigerweise noch gerade diejenigen Linien, welche man bei der spektroskopischen Beobachtung der sehr lichtschwachen Nebelflecken der Sonne wahrnimmt.

III. *Darstellung und Bildung.* — A. Man entzieht der atmosphärischen Luft den Sauerstoff durch geeignete Mittel und entfernt aus dem erhaltenen Gas erst noch das CO_2 durch KOH, das W. durch konz. H_2SO_4. Der so erhaltene N enthält noch etwa 1 % der sog. Edelgase Argon usw. beigemengt, und es ist bisher noch nicht gelungen, letztere auf irgend eine Weise aus dem Gasgemisch zu entfernen.

Zum Zweck der Sauerstoffabsorption lassen sich zahlreiche Substanzen verwenden.

DUMAS u. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **12**, (1841) 1005; *J. prakt. Chem.* **24**, (1841) 75) leiten von CO_2 und W. mittels Aetzkali und $CaCl_2$ befreite Luft über Kupferdrehspäne (s. auch BUNSEN (*Gasometr. Methoden* 2. Aufl. 209). Nach JOLLY (*Ann.* (*Wied.*) [2] **6**,

(1879) 536) empfiehlt es sich, die Kupferspäne vorher im Wasserstoffstrom vollständig zu reduzieren und zur Entfernung des absorbierten H im Vakuum zu erhitzen. Die Methode wurde von Leduc (*Compt. rend.* **113**, (1891) 71) praktisch vervollständigt. Carius (*Ann.* **94**, (1855) 126) empfiehlt statt der Kupferdrehspäne durch Reduktion von CuO im Wasserstoffstrom erhaltenes, fein verteiltes Cu. — S. Lupton (*Chem. N.* **33**, (1876) 90) machte den Prozeß dadurch kontinuierlich, daß er die Luft erst durch konz. wss. NH_3-Lsg. streichen läßt, wodurch ihr NH_3-Gas beigemengt wird. Dadurch wird erreicht, daß das aus dem glühenden Kupfer durch Sauerstoffaufnahme sich bildende Oxyd beständig durch den Wasserstoff des NH_3 reduziert wird. Vgl. auch Harcourt u. Lupton (*Arch. Pharm.* [3] **11**, (1877) 453) und H. Biltz (*Ber.* **21**, (1888) 2013).

Berthelot (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **13**, (1870) 314 und *Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **2**, (1889) 643) bringt in ein Gefäß von 10 bis 15 l Inhalt 200 g von fremden Metallen freie Kupferfeile und Ammoniakwasser, sodaß das Metall teilweise bedeckt ist, verschließt die Flasche mit einem Sicherheitsrohr, sodaß Luft nachtreten kann, läßt unter Umschütteln zwei Tage stehen und wäscht den N mit konz H_2SO_4. Das zum Verdrängen dienende W. wird in gleicher Weise von O befreit. Der so erhaltene N muß noch von NH_3 und etwas Nitrit befreit werden, was man durch Waschflaschen mit Natronlauge und H_2SO_4 erreicht, oder durch Röhren, die mit durch Natronkalk und H_2SO_4 getränkten Bimssteinstückchen gefüllt sind. Die letzten Sauerstoff-Spuren entfernt Berthelot noch mittels Chromochlorids. Auch R. Threlfall (*Phil. Mag.* **1893**, 1; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 173) empfiehlt diese Methode. — Spuren von O, die vom ersten Absorptionsmittel nicht entfernt werden, beseitigt H. Deslandres (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1256) durch Ueberleiten über geschmolzenes Natrium.

Von Liebig (*Ann.* **77**, (1851) rührt die Verwendung einer alkalischen Lösung von Pyrogalluss. zur raschen Sauerstoffabsorption her. Trägere Absorptionsmittel sind Gerbsäure u. Gallussäure. — Brunner (*Ann.* (*Wied.*) **27**, (1886) 4) entfernt den Luftsauerstoff durch rotglühendes, reduziertes Eisen. Dabei muß die Luft vorher besonders getrocknet werden, da die Anwesenheit einer Spur W. Verunreinigung des N durch Wasserstoff zur Folge hat. — Dupaquier (Graham-Otto, *anorg. Chem.* 5. Aufl. 2, 9) entfernt den O durch Schütteln mit frisch gefälltem $Fe(OH)_2$ oder $Mn(OH)_2$. W. Flight (*Chem. N.* **45**, (1882) 105) benutzt ebenfalls $Fe(OH)_2$, aber nur zur Entfernung der letzten Spuren O. Er läßt dabei den N über große Oberflächen frisch gefällten Ferrohydroxyds streichen. —

Stark sauerstoffabsorbierende Mittel sind ammoniakalische Cuprochloridlösung und salzs. Chromochloridlösung. —

Saussure (Graham-Otto, *anorg. Chem.*, 5. Aufl. 2, 9) empfiehlt fein verteiltes Blei, oder mit HCl oder verd. H_2SO_4 benetzte Cu-Späne. —

Dumoulin (*J. B.* **1851**, 321) leitete ein Gemisch von 100 Vol. Luft und 42 Vol. Wasserstoff über Platinschwamm. Nach Grove (*Ann.* (*Pogg.*) Ergänzungsband 2, (1848) 385) wirkt ebenso wie Platinschwamm ein elektrischer Strom. —

Rosenfeld (*Ber.* **16**, (1883) 2750) verbrennt statt Phosphor bleihaltiges Stanniol im abgeschlossenen Luftvolumen.

Fontana u. Priestley verwendeten NO; Scheele, de Mary u. A. Kalium- oder Calciumpolysulfid; Luzuriaga u. Saussure Bleischrot; H. Davy mit NO gesättigte Eisenvitriollösung. W. Bolton (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 1908) empfahl Aluminiumamalgam.

B. Vollständig reiner Stickstoff kann nur durch chem. Reaktionen erhalten werden.

1. Man leitet Chlor in wäßriges Ammoniak. Fourcroy (*Ann. Chim. Phys.* [1] **1**, (1789) 47). Es ist dabei zu beachten, daß stets Ueberschuß von freiem NH_3 vorhanden sein muß, weil sich andernfalls Chlorstickstoff bildet. Nach Anderson (*Chem. N.* 5, (1862) 246) entsteht so mit O verunreinigter Stickstoff.

Auch Hypobromite und Hypochlorite liefern mit wss. NH_3-Lsg. und mit Ammoniumsalzen Stickstoff. — Nach Ad. Fauconnier (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **33**, (1880) 102; *Chem. Ztg.* **1880**, 191) entwickeln sie den N nicht vollständig, indem stets ein Teil des NH_3 in salpetrige S. übergeführt wird. — F. C. Calvert (*Compt. rend.* **69**, (1869) 706) empfiehlt, zu 200 ccm Chlorkalklsg., 5% unterchlorige Säure enthaltend, 1.146 g Ammoniumsulfat zu setzen. Anfangs verläuft die N-Entwicklung schon in der Kälte, gegen Ende der Rk. wird erwärmt. Es entwickeln sich so 192 ccm Stickstoff. — G. Neumann (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 342) verwendet zur N-Darst. wssr. NH_3-Lsg. und Chlorkalk, der in Würfel gepreßt ist. — Oder man bringt NH_4Cl in Stücken in wss. Chlorkalk, oder vermischt nach E. Marchand (*J. Chim. méd.* **10**, 15; *Berzel. J. B.* **24**, 46) wäßrigen Chlorkalk mit Aetzammoniak. —

2. Man erhitzt eine Lsg. von NH_4NO_2 oder bequemer eine Mischung von $K(Na)NO_2$ und NH_4Cl. Corenwinder (*Ann. Chim. Phys.* [3] **26**, (1849) 296); Knapp (*Rep. Pharm.* **25**, (1876) 310). Bei dieser Darstellungsweise ist aber

der N stets mit etwas NO gemischt. Dies zu vermeiden fügt GIBBS (*Ber.* **10**, (1877) 1387) überschüssige konz. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. und Essigsäure zu, wodurch die Stickoxyde in HNO_3 übergeführt und zurückgehalten werden. — BÖTTGER (*Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M.* 1876/77, S. 24) empfiehlt eine Mischung von 1 T. $K_2Cr_2O_7$, 1 T. NH_4NO_3, 1 T. käufl. $NaNO_2$ und 3 T. Wasser zu erhitzen. Um die letzten Spuren O zu entfernen, leitet V. MEYER (*Ber.* **11**, (1878) 1867) das so erhaltene Gas noch über glühendes Cu. — Zur Entfernung des als Nebenprod. auftretenden Stickoxyds läßt sich nach G. VON KNORRE (*Chem. Ind.* **25**, (1903) 531—36 und 550—55) angesäuerte Ferrosalzlösung deshalb nicht verwenden, weil dieselbe einen Teil des absorbierten NO beim Schütteln leicht wieder an den N abgibt. Auch schwefels. $KMnO_4$-Lsg. kann nicht verwendet werden, weil dieselbe bei der Oxydation von NO zu HNO_3 wechselnde Mengen freien Sauerstoffs entwickelt, welche eine besondere Absorption nötig machen. Am geeignetsten ist eine Mischung von 5 Vol. gesättigter $K_2Cr_2O_7$-Lsg. und 1 Vol. konz. H_2SO_4. Er empfiehlt deshalb als beste Darstellungsweise von reinem N das Erhitzen einer Lsg. von 1 T. $NaNO_2$, 1—2 T. $(NH_4)_2SO_4$ und 1 T. K_2CrO_4, Waschen des Gases durch verd. H_2SO_4 oder noch besser durch das genannte $K_2Cr_2O_7$-H_2SO_4-Gemisch in einem LUNGE'schen Zehnkugelrohr. — Ch. R. C. TISCHBORNE (*Chem. N.* **59**, (1889) 171; *Pharm. J. Trans.* [3] **19**, 905) empfiehlt zur Darstellung eines regelmäßigen N-Stromes je 10 g $(NH_4)_2SO_4$ und $NaNO_2$ in einer geräumigen Retorte mit 40 ccm Glycerin und 60 ccm W. gemischt unter sorgfältiger Regulierung der Flamme zu erhitzen. Nach J. MAI (*Ber.* **34**, (1901) 3805) vermischt man 20 g Glycerin (D = 1.26) mit 3 Tropfen konz. H_2SO_4 und 10 g NH_4NO_3 und erwärmt. Bei 100° beginnt eine Gasentwicklung, die bei 165° sehr regelmäßig wird. Das entweichende Gas ist mit kleinen Mengen von Pyridinbasen und CO_2 verunreinigter Stickstoff.

3. J. W. GATEHOUSE (*Chem. N.* **35**, (1877) 118) fand, daß beim Erhitzen von NH_4NO_3 mit MnO_2 reiner Stickstoff entwickelt wird nach: $MnO_2 + 4NH_4NO_3 = Mn(NO_3)_2 + 8H_2O + 3N_2$. Die Einwirkung beginnt bei 180°. Wendet man Temperaturen von mehr als 215° an, so ist dem Stickstoff NO_2 und O_2, vom Zerfall des $Mn(NO_3)_2$ herrührend, beigemengt.

4. Gemische von N_2O oder NO und NH_3 geben beim Erhitzen auf hohe Temperaturen N und H_2O. G. P. BAXTER u. CH. H. HICKEY (*Americ. Chem. J.* **33**, (1905) 300). Durch Auftropfen von HNO_3 (D = ca. 1.2) auf Cu-Späne oder Eisenspäne, die mit einigen kleinen Stückchen Platin vermischt sind, wird ein regelmäßiger Strom von NO entwickelt. Diesen Gasstrom leitet man durch eine Waschflasche, welche konz. wss. NH_3-Lsg. enthält, und dann in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas. Dieses Rohr enthält 2 je 4 Zoll lange Kupferspiralen, die als Katalysator dienen; es wird im Verbrennungsofen möglichst hoch erhitzt. Damit es nicht aufgebläht wird, werden die erhitzten Stellen durch Asbestpapier geschützt. An Stelle der Kupferspiralen kann auch eine 2 Zoll lange Schicht von gut platiniertem Asbest angewendet werden. Der erhaltene Stickstoffstrom ist rein, wenn folgende Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden: 1. Die Temperatur des Katalysators darf nicht zu niedrig sein. 2. Die Konzentration der Ammoniaklösung darf nicht geringer werden als der Dichte 0.92 entspricht. 3. Es müssen reine Materialien verwendet werden. Das zur Darst. von NO benutzte Metall muß frei sein von Fett, das Ammoniakgas muß von Aminen und die Waschflasche durch Auskochen von Luft befreit sein.

Nach denselben Autoren kann man in ähnlicher Weise N aus N_2O und NH_3 gewinnen. Da aber Gemische von N_2O und NH_3 beim Erhitzen wie Knallgas explodieren, so ist es notwendig, den N_2O-Strom (erhalten durch Erhitzen von NH_4NO_2) vor dem Eintritt in die NH_3 enthaltende Waschflasche durch ein schwer schmelzbares Glasrohr zu leiten, in welchem eine 2 Zoll lange Schicht von platiniertem Asbest auf schwache Rotglut erhitzt wird. Dadurch wird N_2O in N und O zerlegt.

5. Man erhitzt $(NH_4)_2Cr_2O_7$, LEVY (*Pharm. Viertelj.* **20**, 137; *C.-B.* **1870**, 789) oder gleiche Gewichtsteile $K_2Cr_2O_7$ und NH_4Cl, und wäscht im letzteren Falle mit Eisenvitriollsg. RAMON DE LUNA (*Ann. Chim. Phys.* [3] **68**, (1863) 183).

6. *Andere Darstellungsweisen.* — PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **2**, (1841) 49) sättigt Vitriolöl mit NO-Gas, bringt $(NH_4)_2SO_4$ hinzu und erhitzt auf 160°. — EMMET (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) **18**, (1830) 259; *Berz. J. B.* **12**, 71) erhitzt NH_4NO_3 zum Schmelzen und senkt ein Zinkstück ein, bis sich angemessene Mengen Stickstoff entwickeln; völliges Eintauchen würde zu heftige Einw. veranlassen. — MAUMENÉ (*Compt. rend.* **33**, (1851) 401) entwickelt durch vorsichtiges Erwärmen von 3 T. NH_4NO_3 mit 1 T. NH_4Cl ein Gemisch von N und Cl, dem letzteres Gas noch entzogen werden muß. —

Soubeiran (*J. Pharm. Chim.* **13**, (1826) 322; *Berzel. J. B.* **8**, 80) wendet ein Gemisch von 2 T. KNO_3 und 1 T. NH_4Cl an.

7. *Sonstige Bildungsweisen*, die sich nicht zur Darstellung eignen. — a) *Chemische.* — Hydroxylamin wird zu N oxydiert durch Alkalinitrate in saurer Lsg., durch Mangandioxydhydrat, $KMnO_4$, Chromsäuremischung, $CuSO_4$, $HgCl_2$, $(NH_4)_2S_2O_8$, H_2O_2 und Vanadinpentoxyd. G. von Knorre u. K. Arndt (*Ber.* **33**, (1900) 30). Vanadinpentoxyd gibt gleichzeitig etwas N_2O. v. Knorre u. Arndt.

Nach E. Ch. Szarvasy (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 3) entsteht N bei der Elektrolyse von N_2H_4 und seinen Salzen.

C. W. von Geuns (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **19**, (1900) 186) beobachtete N-Bildung unter Detonation beim Erhitzen von KCN mit KNO_2.

Cl. Winkler (*Ber.* **33**, (1900) 1693) hat N nach der Reaktion $2P + 5NH_4NO_3 = 2H_3PO_4 + 5N_2 + 7H_2O$ erhalten.

Nach A. Hantzsch (*Ber.* **33**, (1900) 522) zersetzt sich der Jodstickstoff N_3J in organischen Lösungsmitteln unter Entw. von Stickstoff. — D. Chattaway und K. J. P. Orton (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) **23**, 159, 363 und **24**, (1882) 318) berichten, daß der Jodstickstoff $N_2H_3J_3$ durch Licht, W. oder Alkalilaugen unter Entw. von N zersetzt wird.

G. J. Fowler (*J. Chem. Soc.* (*London*) **79**, (1901) 285) gibt an, daß N sich bei Einw. von Chlor auf das Eisennitrid Fe_2N bildet.

Lord Rayleigh (*Proc. R. S.* **64**, (1900) 90) gewann N, der etwas N_2O enthielt, durch Einw. von Hypochloriten und Hypobromiten auf Harnstoff und andere Säureamide. — Calvert (*Compt. rend.* **71**, (1870) 322) beobachtete Stickstoffentw. bei der Einw. von Hypochloriten auf viele organische Substanzen, wie Gelatine, Albumine, Leim, Seide usw.

b) *Physiologische und biologische.* — F. Hoppe-Seiler (*Z. physiol. Chem.* **2**, (1878) 1) beobachtete, daß faulendes Fibrin, das mit W. und Gips in zugeschmolzenem Rohr $2^1/_2$ Jahre aufbewahrt worden war, neben H_2S und CO_2 auch N gebildet hatte. Aehnliche Beobachtungen teilen mit L. Liebermann (*Wien. Akad. Ber.* **78**, (1878) 80); Schlösing u. Müntz (*Compt. rend.* **86**, (1878) 982); A. Morgen (*Landw. Vers.-Stat.* **30**, 199); G. Vandervelde (*Z. physiol. Chem.* 8, 367); H. B. Gibson (*Americ. Chem. J.* **15**, 12; *Ber.* **26**, (1893) 387 Ref.). — J. Seegen u. J. Nowak (Pflügers *Arch. Physiol.* **19**, (1879) 951; *Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 296) behaupten, N trete als Ausscheidungsprodukt der im Körper umgesetzten Eiweißstoffe auf. M. Gruber (*Z. Biolog.* **16**, (1880) 367) und ebenso M. Pettenkofer u. C. Voit (*Z. Biolog.* **16**, (1880) 508) bestreiten das. Nach H. Leo (Pflügers *Arch. Physiol.* **26**, (1881) 218) erfolgt Ausscheidung von freiem N im tierischen Organismus, wenigstens beim Fleischfresser, höchstens in einer ganz unbedeutenden Menge.

Schloesing (*Contribution à l'étude de la chémie agricole. Encyclopédie* Frémy **10**, (1884) 161), Dehérain u. Maquenne (*Annales agronomiques* **9**, (1883) 6) und Gayon u. Dupetit (*Compt. rend.* **95**, (1882) 644 und 1365) studierten die Bildung von N durch Reduktion von Nitraten unter dem Einfluß geformter Fermente.

Den reduzierenden Einfluß gewisser Bazillen (Bacillus coli, Bacillus pyrocyanus usw. auf Nitrate konstatieren L. Grimbert (*Compt. rend.* **127**, (1898) 1030); W. Ch. C. Pakes u. W. H. Jollyman (*J. Chem. Soc.* (*London*) **79**, (1901) 322). E. Buchner u. Rapp (*Ber.* **34**, (1901) 1523) beobachtete Stickstoffentw. aus Nitriten unter dem Einfluß von Hefensaft.

IV. *Physikalische Eigenschaften.* — Bei gewöhnlicher Temperatur farbloses, geruch- und geschmackloses Gas, welches die Pflanzenfarbstoffe nicht verändert und den Atmungsprozeß nicht unterhält. Ein Liter N wiegt nach: Regnault (1847): 1.256167 g bei 0° und 760 mm; Regnault, korrig. von Crafts (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1662): 1.25647; Jolly (*Ann. Wied.* [2] **6**, (1879) 536): 1.257614 g in München, 1.2574614 g unter 45° Br. am Meeresniveau, 1.2578731 g in Paris; Rayleigh (*Chem. N.* **67**, (1893) 1.25718 g.

Die angeführten Zahlen beziehen sich auf N, welcher aus der Luft isoliert wurde und daher mit Argon usw. vermengt war. Als erster fand einen Gewichtsunterschied zwischen N aus der Luft und N, der chemisch dargestellt wurde, Lord Rayleigh (*Chem. N.* **67**, (1893) 183, 198, 211; *Chem. N.* **69**, (1894) 231), dessen Untersuchungen ergaben, daß der aus chem. Verbindungen abgeschiedene N durchschnittlich um 0.5 % leichter ist als der durch Entfernung des O aus der Luft gewonnene Stickstoff.

Nach der Entdeckung der sog. Edelgase in der Luft (s. d. Abschnitt) wurde deshalb das Gewicht des N, der aus chem. Verbindungen herrührte, neuerdings mehrfach bestimmt. Als Gew. von 1 l reinem N fanden: Ray-

leigh u. Ramsay (*Proc. R. S.* **55**, (1894) 340) 1.2505 g; Leduc (*Compt. rend.* **123**, (1896) 807) 1.2507 g; Rayleigh u. Ramsay (*Chem. N.* **79**, (1899) 13).

Entsprechend verschieden wurden die DD. für *atmosphärischen* Stickstoff und für Stickstoff aus chem. Verbb. gefunden. Luftstickstoff: Dumas u. Berzelius D = 0.968; Dumas u. Boussignault (*Compt. rend.* **12**, (1841) 1005) 0.972; Thomson 0.9729; Regnault (1847) 0.97137; Regnault, korrig. von J. M. Crafts (*Compt. rend.* **113**, (1891) 1662) 0.97138; A. Leduc (*Compt. rend.* **113**, (1891) 186) 0.972; Rayleigh (*Chem. N.* **76**, (1897) 315) 0.97209. — Reiner Stickstoff: Rayleigh (*Chem. N.* **76**, (1897) 315) 0.96727; Leduc (*Compt. rend.* **123**, (1896) 805) 0.9671; Schloesing (*Compt. rend.* **126**, (1898) 476). Das Molekül des gasförmigen Stickstoffs besteht aus 2 Atomen. Nach V. Meyer u. C. Meyer (*Ber.* **12**, (1879) 1426) ist bei 1567°, nach C. Langer u. V. Meyer (*Ber.* **18**, (1885) 1501) bei 1690° noch keine Dissoziation zu beobachten.

Nach R. Rühlmann (*Ann. Beibl.* **3**, (1879) 57) beträgt der absolute Wert des Durchmessers des Stickstoffmoleküls $\varrho = 34.10^{-9}$ cm. — Der Molekularquerschnitt (für H = 1) = 1.88; der Molekularhalbmesser = 1.37, das Molekularvolumen = 2.57. A. Naumann (*Ann. Suppl.* 5, 252). — Das Atomvolumen = 15.5. Wroblewski (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1010; *Ber.* **19**, (1886) 382 Ref.). — Das spez. Volumen des Stickstoffs ist nach Kopp (*J. B.* **1856**, 22) 2.3, nach W. Ramsay (*J. Chem. Soc.* (*London*) **39**, (1881) 66—68) im Mittel 7. —

Ph. Jolly (*Pogg. Ann.* **1874**, Jubelbd. 82—101) bestimmte den Ausdehnungskoeffizient des Stickstoff mit dem Luftthermometer gleich 0.0036677. — P. Chappuis (*Arch. sc. phys. nat.* [3] **20**, (1888) 5, 153, 248) gibt unter der Annahme, daß der Ausdehnungskoeffizient des Wasserstoffs von der Temperatur unabhängig ist, folgende mittlere Ausdehnungskoeffizienten des N an:

für	—20° bis 0°	0.000 367 713
„	0° „ +20°	0.000 367 641
„	0° „ +40°	0.000 367 567
„	0° „ +100°	0.000 367 7466.

Siehe auch V. u. C. Meyer (*Ber.* **13**, (1880) 2019). — Kompressibilität des Stickstoffs bei +15° nach L. Cailletet (*Compt. rend.* **88**, (1879) 61):

Druck P	Volum V	P×V	Temperatur
39.359 m	207.93	8184	15.0°
44.264	184.20	8153	15.1
49.271	162.82	8022	15.1
49.566	161.85	8022	14.9
59.462	132.86	7900	15.0
64.366	123.53	7951	15.0
69.367	115.50	8011	15.0
74.330	108.86	8091	15.1
79.234	103.00	8162	15.1
84.388	97.97	8267	15.2
89.231	93.28	8323	15.2
99.188	86.06	8536	15.4
109.199	77.70	8484	15.6
114.119	76.69	8751	15.7
124.122	71.36	8857	16.0
144.241	62.16	8966	16.3
149.205	59.70	8907	16.5
154.224	58.18	8973	16.6
164.145	54.97	9023	16.8
174.100	52.79	9191	17.0
181.985	51.27	9330	17.2

Zusammendrückbarkeit bei sehr hohen Drucken nach AMAGAT (*Compt. rend.* **88**, (1879) 336; **89**, 437):

Druck P in Metern Quecksilber von 0°	Druck P in Atm.	P × V	Temperatur des Wassermantels
96.698	127.223	51594	22.02°
128.296	168.684	52860	22.03
158.563	208.622	54214	22.01
190.855	251.127	55850	22.00
221.103	290.924	57796	22.00
252.353	332.039	59921	22.01
283.710	373.302	62708	22.00
327.388	420.773	65428	22.00

Ein Minimum des Produktes P × V tritt nach AMAGAT bei 50 m Quecksilberdruck auf. — Derselbe (*Compt. rend.* **107**, (1888) 522) stellte folgende Tabelle des Kompressibilitätskoeffizienten (von 500 zu 500 Atmosphären) auf:

Druckgrenzen in Atm.:	Koeffizient
750—1000	0.000407
1000—1500	0.000265
1500—2000	0.000170
2000—2500	0.000122
2500—3000	0.000091

Für 60—180 m Quecksilberdruck fand AMAGAT (*Compt. rend.* **95**, (1882) 281) bei Stickstoff das Verhältnis $\frac{p \cdot v}{p' v'} = 0.909$. — Der Spannungskoeffizient $\frac{dp}{dt}$ nimmt bei steigender Temperatur etwas ab. AMAGAT (*Compt. rend.* **111**, (1890) 871).

Die Konstante der inneren Reibung des N ist nach O. E. MEYER (*Ann. Pogg.* **143**, (1871) 14) $\eta = 0.000194$; nach O. E. MEYER u. F. SPRINGMÜHL (*Ann. Pogg.* **143**, (1871) 14) bei 10°—20° Temp. $\eta = 0.000184$. — Siehe auch H. MARKOWSKY (*Ann. Phys.* [4] **14**, (1904) 742) und A. BESTELMEYER (*Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 423).

Das spezifische Brechungsvermögen des N ist nach J. H. GLADSTONE (*Proc. R. S.* **18**, (1870) 49) $\frac{n-1}{d} = 0.293$ oder 0.379. — Das NEWTON'sche Brechungsvermögen $\frac{n^2-1}{d} = 0.000596$. A. SCHRAUF (*Pogg. Ann.* **133**, (1868) 479).

Das Refraktionsäquivalent $\left(P\frac{\mu_A - 1}{d}\right)$ fand J. H. GLADSTONE (*Proc. R. S.* **31**, (1881) 327) zu ungefähr 4.1—5.1, R. LÖWENHERZ (*Ber.* **23**, (1890) 2180; *Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 552) leitete aus der Molekularrefraktion N-haltiger Substanzen (organ. Amine und Nitrate) die Atomrefraktion zu 2.870 für die $(n^2 - 1)(n^2 + 2)$-Formel, zu 5.38 für die $(n - 1)$-Formel ab. Die Refraktion des gasförmigen Stickstoffs mit 3- oder 5-facher Bindung im Molekül gibt nach beiden Formeln einen viel zu niederen Wert.

Nach J. W. BRÜHL (*Ber.* **26**, (1893) 806) berechnet sich aus dem Brechungsvermögen des gasförmigen N nach der n^2-Formel die Atomrefraktion zu 2.21.

G. D. LIVEING u. DEWAR (*Phil. Mag.* [5] **34**, (1892) 205) fanden als molekulares Brechungsvermögen den Wert 8.405.

Der Brechungsindex wurde von JAMIN zu 1.000507 bestimmt. — W. RAMSAY und W. TRAVERS (*Proc. R. S.* **62**, (1898) 225; *Chem. N.* **77**, (1898) 1; *Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 100) erhielten nach RAYLEIGH's Interferenz-Methode den Wert $(n-1)_D = 1.0163$, bezogen auf Luft. — CROULLEBOIS (*Compt. rend.* **67**, (1868) 6) fand als Brechungsindex für weißes Licht den Wert 1.0003019, für die l-Linie 1.000258, für $\varepsilon = 1.000302$, für G. 1.000321. Aus diesen Werten ergibt sich die Dispersion 0.2086, während MASCART (*Compt. rend.* **78**,

(1874) 6) den Wert 0.0069 angibt. Nach GLADSTONE (*Chem. N.* **55**, (1887) 300; *Ber.* **20**, (1887) 494 Ref.) beträgt das Dispersionsäquivalent (Atomdispersion) 0.10. —

Bezüglich der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene im Stickstoff gibt H. BECQUEREL (*Compt. rend.* **90**, (1880) 1407) folgende, auf Gas von 0° und 760 mm Druck bezogene, Daten:

direkt gemessen: 6'.56;
Verhältnis R zur Drehung des flüssigen CS_2 0.000161; } Drehung für Na-Licht.
Brechungsexponent 1.0002977;

$$\frac{R}{n^2(n^2-1)} = 0.274.$$

Nach A. KUNDT u. W. C. RÖNTGEN (*Ann.* (*Wied.*) [2] **10**, (1880) 257) ist die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im N bei 20° und Atmosphärendruck, bezogen auf CS_2 von gleicher Temp., = 0.000127. —

Mittlere spezifische Wärmen des N nach L. HOLBORN u. L. AUSTIN (*Sitzungsber. Preuß. Akad.* **1905**, 175):

für 20°—440° : 0.2419
20°—630° : 0.2464
20°—800° : 0.2497. —

Bei konstantem Volumen ist die spezifische Wärme = 4.8. Die Molekularwärme hat nach VIEILLE (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1218 und 1358) bei gewöhnlicher Temperatur den Wert 4.8, bei 3100° den Wert 6.30
„ 3600° „ „ 7.30
„ 4400° „ „ 8.1. —

Bei konstantem Volum beträgt sie nach BERTHELOT u. VIEILLE (*Compt. rend.* **98**, (1884) 545 u. 601)

bei 2810° = 6.67
„ 3191° = 7.93
„ 3993° = 8.43
„ 4024° = 8.39
„ 4309° = 9.85
„ 4394° = 9.60

Demnach wächst die Wärmekapazität rasch mit der Temperatur. Sie entspricht für gleiche Volumen der empirischen Formel 6.7 + 0.0016 (t — 2800). Einen ähnlichen Wert fanden MALLARD u. CHÂTELIER (*Compt. rend.* **93**, (1881) 1014). Vergleiche hiezu D. CLERK (*Chem. N.* **53**, (1886) 207). —

Die Atomwärme ist nach BUFF (*Ann. Spl.* **4**, (1864/65) 164) beim dreiwertigen N 7.7, beim fünfwertigen 4.3. Nach JOLLINGER (*Sitzungsber. Wien. Akad.* **63**, (1871) 319) ist sie für die verschiedenen Ammoniumsalze ungleich, 4.73 im NH_4Cl, 6.6 im NH_4NO_3. —

E. HÄNTZSCHEL (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 565–573) berechnete aus den kritischen Werten die Konstante b der VAN DER WAALS'schen Gleichung = 0.001763; a ergibt sich dann als 27 $p_{krit.}$ b^2. —

Stickstoff ist in W. nur wenig löslich. L. W. WINKLER gibt (*Ber.* **24**, (1891) 3602) die folgende Tabelle (t = Temperatur; β = Absorptions-Koeffizient; β' = Löslichkeit):

t	β	β'	t	β	β'
0°	0.02348	0.002334	14°	0.01714	0.001687
1	2291	2276	15	1682	1654
2	2236	2220	16	1651	1622
3	2182	2166	17	1622	1591
4	2130	2113	18	1594	1562
5	2081	2063	19	1567	1534
6	2032	2013	20	1542	1507
7	1986	1966	21	1519	1482
8	1941	1920	22	1496	1457
9	1898	1877	23	1473	1433
10	1857	1834	24	1452	1410
11	1819	1795	25	1432	1387
12	1782	1758	26	1411	1365
13	1747	1722	27	1392	1344

t	β	β'	t	β	β'
28°	0.01374	0.001323	65°	0.00996	0.00751
29	1356	1303	66	0992	736
30	1340	1284	67	0987	722
31	1321	1263	68	0983	707
32	1304	1243	69	0980	692
33	1287	1224	70	976	676
34	1270	1204	71	973	661
35	1254	1185	72	970	645
36	1239	1167	73	968	630
37	1224	1149	74	965	614
38	1210	1131	75	963	597
39	1196	1114	76	961	581
40	1183	1097	77	960	564
41	1171	1082	78	959	546
42	1160	1067	79	958	528
43	1149	1052	80	957	510
44	1139	1037	81	956	491
45	1129	1023	82	956	472
46	1120	1009	83	955	452
47	1111	0995	84	955	432
48	1102	0982	85	954	410
49	1094	0968	86	954	388
50	1087	955	87	953	366
51	1079	942	88	953	343
52	1072	929	89	952	318
53	1065	916	90	952	294
54	1058	902	91	951	268
55	1051	889	92	951	242
56	1045	876	93	950	215
57	1039	862	94	950	187
58	1033	849	95	949	158
59	1027	835	96	949	128
60	1022	822	97	949	098
61	1016	808	98	948	066
62	1011	794	99	948	034
63	1006	780	100	947	000
64	1001	765			

Aehnliche Tabellen siehe bei Bunsen (*Ann.* **93**, (1855) 1), Dittmar (*Challenger Expedition. Physics and Chemistry* **1**, (1884) 172, Hamberg (*Bihang til K. Svenska Vet. Akad. Handlinger* **10**, (1885) 13), Petterson u. Sondén (*Svensk Kemisk Tidiskrift* **1889**, 17), Bohr u. Bock (*Ann.* (*Wied.*) [2] **44**, (1891) 318). —

Mit Luft gesättigtes W. enthält nach H. E. Roscoe u. J. Lunt (*J. Chem. Soc.* (*London*) **55**, (1889) 552; *Ber.* **22**, (1889) 2717) folgende Mengen N gelöst:

bei 10° 15.47 ccm;	bei 20° 12.76 ccm
„ 15° 13.83 „	„ 25° 11.78 „

Flüssiger Sauerstoff nimmt nach E. Erdmann u. F. Bedford (*Ber.* **37**, (1904) 1184—93) energisch N aus der Luft auf. Bei —191.5° z. B. nahmen 14.880 g flüssiger Sauerstoff 5—6 l gasförmigen N glatt auf und vergrößerten ihr Volumen auf fast das Doppelte. Siehe auch A. Stock (*Ber.* **37**, (1904) 1432), ferner Erdmann u. Bedford (*Ber.* **37**, (1904) 2545).

Alkohol löst mehr N als das Wasser. Nach Gniewasz u. A. Walfisz (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 70) beträgt der Absorptionskoeffizient des A. für N bei 10° 0.135, bei 20° 0.17.

Für eine Anzahl anderer organischer Lösungsmittel bei 25° und 20° stellte G. Just (*Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 361) folgende Tabelle auf:

Flüssigkeit	l_{25}	l_{20}
Glycerin	unmeßbar klein	
Wasser	0.01634	0.01705
Anilin	0.03074	0.02992
Schwefelkohlenstoff	0.05860	0.05290
Nitrobenzol	0.06255	0.06082
Benzol	0.1159	0.1114
Eisessig	0.1190	0.1172
Xylol	0.1217	0.1185
Amylalkohol	0.1225	0.1208
Toluol	0.1235	0.1186
Chloroform	0.1348	0.1282
Methylalkohol	0.1415	0.1348
Aethylalkohol (99.8 %)	0.1432	0.1400
Aceton	0.1460	0.1383
Amylacetat	0.1542	0.1512
Aethylacetat	0.1727	0.1678
Isobutylalkohol	0.1734	0.1701

Holzkohle vermag ebenfalls Stickstoff zu absorbieren. Nach L. JOULIN (*Compt. rend.* **90**, (1880) 741) nehmen 4 g Kohle bei 0° und 1800 mm Druck 97 ccm N, bei 0° und 430 mm Druck 11 ccm N auf. J. DEWAR (*Compt. rend.* **139**, (1904) 261; *Ann. Chim. Phys.* [8] **3**, (1904) 5) fand, daß 1 ccm Holzkohle 15 ccm N bei 0°, 155 ccm bei —185° absorbiert (beide Volumina bei 0° und Atmosphärendruck gemessen). —

Blut soll nach BOHR (*Compt rend.* **124**, (1897) 414) stärker absorbieren als W., jedoch nur bei gleichzeitiger Gegenwart von Sauerstoff. —

Ueber andere Absorptionsmittel, welche chemische Verbindungen mit dem N eingehen, siehe unter „Chemisches Verhalten", S. 180. —

Stickstoff diffundiert durch W. und A. schneller als CO_2, langsamer als Wasserstoff. STEFAN (*Wien. Akad. Ber.* **77**, (1878) 371). — A. v. OBERMAYER (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **85**, (1882) 748) fand als Diffusionskoeffizient k_0 (reduziert auf 0°) für Stickstoff-Sauerstoff nach der MAXWELL-schen Methode als Mittelwert für 10 Minuten Diffusionszeit $k_0 = 0.063616$, für 1 Stunde 0.064313, für 75 Minuten 0.064372. — Vergl. auch G. HÜFNER (*Ann.* (*Wied.*) [2] **16**, (1882) 253).

Spektrum des Stickstoffs. — PLÜCKER u. HITTORF (*Proc. R. S.* **13**, (1864) 153) beobachteten beim Durchgehen eines Induktionsstromes durch sehr stark verdünnten N in der GEISSLER'schen Röhre zweierlei Spektren I. Ordnung:

1. Beim Durchgang eines schwachen Stromes strahlt die Röhre goldgelbes Licht aus, das bei Verstärkung des Stromes in Blauviolett übergeht. Das Spektrum des gelben Lichtes besteht aus breiten Streifen. Das blauviolette Licht zeigt ein Spektrum, welches durch eigentümliche, an die Zeichnung und die Kannelierungen einer Säule erinnernde Schattierungen charakterisiert ist. Die Kannelierungen sind im Blau und Violett sehr breit, im Grün und Gelb schmäler. Aenderung der Verdünnung des N verändert das Spektrum nicht.

2. Schaltet man eine Leydener Flasche in den Strom ein, wodurch die Temperatur sich erhöht, so strahlt die Röhre weißes Licht aus. Dasselbe gibt ein Linienspektrum, das zum oben genannten Spektrum I. Ordnung keine Beziehungen besitzt, dagegen mit dem Funkenspektrum (Linienspektrum II. Ordnung) übereinstimmt.

Diese Beobachtungen wurden von WÜLLNER (*Ann.* (*Wied.*) [2] **8**, (1879) 590), DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* **70**, (1870) 179), REITLINGER u. KUHN (*Ann.*

(*Pogg.*) **141**, (1870) 131), Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1090) und O. Schenk (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 386) bestätigt.

Nach A. Schuster (*Proc. R. S.* **20**, (1872) 484) besitzt der N nur ein Linienspektrum I. Ordnung, während das Bandenspektrum Plücker's u. Hittorf's auf Anwesenheit von Sauerstoff zurückzuführen ist. Denn als er zum Stickstoff in die Geissler'sche Röhre Natrium brachte und bei einem Druck von 1 bis 2 mm den Funken durchschlagen ließ, erhielt er nur das genannte Linienspektrum. Derselben Ansicht wie A. Schuster sind Ångström (*Ann.* (*Pogg.*) **144**, (1871) 131) und Thalén (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **25**, (1876) 183).

Wüllner (*Ann.* (*Pogg.*) **147**, (1872) 321; **149**, (1873) 103; **154**, (1874) 149) zeigte dagegen, daß auch ganz reiner N die beiden von Plücker u. Hittorf beschriebenen Spektren I. Ordnung liefert. Doch ist nach ihm das Linienspektrum I. Ordnung mit dem Linienspektrum II. Ordnung des elektrischen Funkens nicht identisch ist, sondern hat mit diesem nur eine Anzahl Linien gemeinsam. — Salet (*Bull. Soc.* (*Paris*) **25**, (1876) 146) erhielt auch das kannelierte Bandenspektrum, als er den N in der Geissler'schen Röhre mit erhitztem Natrium zusammen brachte.

Das Stickstoffspektrum des elektrischen Funkens (Linienspektrum II. Ordnung) wurde zuerst von Ditte (*Compt. rend.* **73**, (1871) 623, 738) eingehend studiert.

Deslandres (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1256) nahm im Bandenspektrum des Stickstoffs drei Gruppen von Linien und Banden wahr, welche sich bei Anwendung starker Dispersion scharf unterscheiden: 1. eine Gruppe im sichtbaren Teil von $\lambda = 700$ bis $\lambda = 500$; 2. eine zweite Gruppe, teils sichtbar, teils ultraviolett, von $\lambda = 500$ bis $\lambda = 280$; 3. eine dritte Gruppe von $\lambda = 280$ bis $\lambda = 200$ ganz im Ultraviolett. Als er mit N, der durch Ueberleiten über geschmolzenes Na ganz sauerstofffrei gemacht war, die Versuche wiederholte, zeigte sich die erste Gruppe unverändert, die zweite wesentlich verstärkt. Die dritte Gruppe war ganz verschwunden.

Als Deslandres (*Compt. rend.* **103**, (1886) 375; *Chem. N.* 54 (1886) 100) das Stickstoffspektrum des negativen Pols photographierte, gelang es ihm, ein bei $\lambda = 391$ besonders stark im sehr verdünnten Gas hervortretendes Band mit einem Rowland'schen Gitter in einzelne feine Linien aufzulösen. Die entsprechenden Schwingungszahlen (die reziproken Werte der Wellenlängen) dieser Linien bilden eine arithmetische Progression.

Vergl. über das N-Spektrum ferner Séguy (*Compt. rend.* **121**, (1895) 198), Sundell (*Phil. Mag.* [5] **24**, (1887) 98), Nasini u. Anderlini (*Atti R. Acad. dei Lincei Roma* [5] **13**, II, (1904) 59—66). —

V. *Atomgewicht des Stickstoffs.* — Das Atomgewicht des Stickstoffs ist rund 14; sein Molekulargewicht 28.

Resultate der verschiedenen Bestimmungen:

Beobachter:	A. G.	Bezogen auf:	Bemerkungen
Dulong u. Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* [2] **15**, (1820) 386)	14.16	H = 1	berechnet aus der Bestimmung des spez. Gewichtes des N.
Regnault	14.056	H = 1	
Penny (*Phil. Trans.* **129**, 13; Handwörterbuch [2] 2, 1, 494)	14.011	H = 1	Durch Umwandlung von $NaNO_3$ in NaCl.
	14.025	H = 1	Durch Umwandlung von NaCl in $NaNO_3$.

Beobachter:	A. G.	Bezogen auf:	Bemerkungen
Pelouze (*Compt. rend.* **20**, (1845) 1047; *Ann.* **56**, 204)	14.007	H = 1	Durch Fällen von Silber mit Salmiak.
Marignac (*Berzel. J. B.* **24**, 44)	13.98	H = 1	Durch Umwandlung von Ag in $AgNO_3$.
"	14 034	H = 1	Durch Fällen von KCl mit $AgNO_3$.
"	13.992	H = 1	" " " Ag mit NH_4Cl.
Dumas (*Compt. rend.* **45**, (1857) 709)	14	H = 1	Durch Verbrennen von NH_3 und Cyan.
Stas (*Bull. Acad. Belg.* [2] 10, (1860) 8)	14.041 bis 14.046	H = 1	Durch Umwandlung von Ag in $AgNO_3$; durch Fällung von Ag mit Salmiak oder KCl.
Stas (*Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen*, Leipzig 1867)	14.044	H = 1	Mittel aus zahlreichen Versuchen, bei welchen KCl, NaCl, LiCl, AgCl in Nitrate verwandelt wurden.
Clarke (*Phil. Mag.* [5] **12**, (1881) 101)	14.021	H = 1	
	14.029	0 = 16	
Leduc (*Compt. rend.* **123**, (1896) 805; **125**, (1897) 299)	14.005	0 = 16	Vergleicht die Dichten von N u. CO.
Vèzes (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1714)	14.040	0 = 16	
Hibbs (*Americ. Chem. Soc.* **18**, 1044)	14.0118 ± 0.000472	0 = 16	Durch Umwandlung von KNO_3 in KCl.
"	14.0116 ± 0.000741	0 = 16	Durch Umwandlung von $NaNO_3$ in NaCl.
Dean (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1889) 213)	14.031	C = 12.001	Aus AgCN.
Scott (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 204; *J. Chem. Soc.* (*London*) **79**, (1901) 147)	14.010	0 = 16	Aus NH_4Br.
van der Plaats (*Ann. Chim. Phys.* [6] **7**, (1886) 499)	14.05 ± 0.01	H = 1	Aus den Nitraten von K, Na, Li u. Ag bestimmt.
Rayleigh (*Proc. R. S.* **73**, (1904) 153)	14.003	0 = 16	Dichte des N, gemessen bei Atmosphärendruck.
Guye (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1213)	14.004		Berechnet aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung.
Guye u. Bogdan (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1494)	14.007	0 = 16	Bestimmt aus dem Verhältnis von Stickstoff zum Sauerstoff im N_2O.
Jaquerod und Bogdan (*Compt. rend.* **139**, (1904) 49)	14.019	0 = 16	Volumetrisch bestimmt aus N_2O.
Guye u. Pintza (*Compt. rend.* **139**, (1904) 677)	14.013	0 = 16	Aus dem Verhältnis der D. D. von CO_2 zu N_2O.
Guye u. Davila (*C.-B.* **1906**, I. 176)	14.006 bis 14.010	0 = 16	Aus der D. von NO.
A. Scott (*Proc. Chem. Soc.* **21**, (1906) 309)	14.010	0 = 16	Durch Titrieren von NH_4Br mit $AgNO_3$.

Die internationale Atomgewichtskommission hat i. J. 1906 den Wert 14.04 (0 = 16) angenommen.

VI. *Wertigkeit.* — Die Frage der Wertigkeit des Stickstoffs ist mit Sicherheit noch nicht entschieden. Außer Zweifel steht zwar, daß in einer Anzahl von Verbindungen, z. B. im NH_3, der Stickstoff als *dreiwertiges* Element fungiert. Dagegen wird die früher ziemlich allgemein anerkannte *Fünfwertigkeit* neuerdings wieder von verschiedenen Seiten negiert. Es geschieht das besonders auf Grund der Tatsache, daß das Stickstoffatom nicht fünf Atome oder Reste von demselben chemischen Charakter gleichzeitig zu binden vermag. Die Ammoniumsalze werden deshalb von manchen als Verbindungen mit fünfwertigem N aufgefaßt, von anderen als Molekularverbindungen von Ammoniak (dreiwert. N) mit Säuren, von dritten als Verbindungen, in welchen der N neben drei „Hauptvalenzen" zwei „Neutralvalenzen" entwickelt (L. Spiegel, *Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 1902), von wieder anderen

als Verbindungen, in denen der dreiwertige N eine „Nebenvalenz“ betätigt (A. Werner *Neuere Ansichten etc.* (1905), Seite 97), usw. Einheit der Ansicht in dieser Beziehung besteht schon deshalb noch nicht, weil bis jetzt ein ganz zwingender Beweis für die Richtigkeit von einer dieser Anschauungen nicht erbracht ist. (Vgl. später unter Ammonium.)

Piloty u. Graf Schwerin (*Ber.* **34**, (1901) 1879, 2354) betrachten den N in einzelnen Verbindungen als *vierwertig* und erklären unter diesem Gesichtspunkt die Konstitution einer „Porphyrexid“ genannten, organ. Verbindung.

Nach Blomstrand und nach F. Barker (*Am. Chemist* [2] 2, (1871) 1; *J. B.* **1871**, 230) tritt der N in einzelnen Fällen auch als *einwertiges* Element auf.

VII. *Chemisches Verhalten.* — Der elementare Stickstoff besitzt im allgemeinen nur geringe Reaktionsfähigkeit und vermag nur mit einer beschränkten Anzahl von anderen Elementen sich direkt zu verbinden.

Berthelot (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1153) führte unter vermindertem Druck ein stöchiometrisches Gemisch von 1 Mol. N und 3 Mol. H in eine Quarzröhre ein und erhitzte eine Stunde lang auf 1300°. Es bildete sich auf diese Weise keine Spur NH_3, auch wenn die Röhre sehr rasch abgekühlt wurde. — Johnston (*J. Chem. Soc.* (*London*) **39**, (1881) 176) glaubte zu beobachten, daß ein Gemisch von N und H beim Ueberleiten über Platinschwamm geringe Mengen NH_3 gibt. Baker (*Chem. N.* **48**, (1883) 187 und 279) wies aber nach, daß bei Anwendung von reinem N unter diesen Umständen niemals NH_3 entsteht. — Dagegen vereinigen sich Stickstoff und Wasserstoff zu NH_3, wenn man durch das Gemisch der beiden Gase Induktionsfunken eines Rhumkorff-schen Apparates schlagen läßt. Morren (*Compt. rend.* **48**, (1859) 342); S. und A. Thénard (*Compt. rend.* **76**, (1873) 983). — Auch dunkle elektrische Entladungen bewirken die Vereinigung von N u. H zu NH_3. Donkin (*Proc. R. S.* **21**, (1873) 281; *Phil. Mag.* [4] **46**, (1873) 336). Ilosvay de Ilosva (*Ber.* **27**, (1894) 422 *Ref.*) konstatierte die Bildung geringer Mengen NH_3, wenn Leuchtgas, CO, H, bei 600° ausgeglühte Holzkohle etc. an der Luft verbrannt werden. Siehe auch unter „Ammoniak“.

Auch mit Sauerstoff läßt sich der Stickstoff durch einfaches Erhitzen nicht verbinden. Nasini u. Anderlini (*Atti R. Acad. dei Lincei Roma* [5] **13**, (1904) I. 535) setzten ein Gemisch dieser Gase in einer sog. „kalt-warmen Röhre“ der höchsten, im elektrischen Widerstandsofen erreichbaren Temperatur von 2000° aus, ohne daß Stickoxyde entstanden wären. Ebenso negativ verliefen ähnliche Verss. von Berthelot (*Compt. rend.* **140**, (1905) 905).

Selbst Ozon vermag Stickstoff nicht zu oxydieren. Zwar wollen Schönbein (*J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 193) und Sterry Hunt (*Compt. rend.* **55**, (1862) 460) Einwirkung von Ozon auf N in Gegenwart von Alkalien nachgewiesen haben. Dagegen konstatierte L. Carius (*Ann.* **174**, (1874) 31), daß Ozon auch bei Gegenwart von Wasser selbst bei 210° auf Stickstoff nicht oxydierend wirkt. Ebenso Berthelot (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **27**, (1877) 160). —

Erhitztes Platin (Platin-Netz, -Schwarz und -Schwamm) veranlaßt in Berührung mit einem Gemisch von N und O Bildung geringer Mengen salpetriger S. Ilosvay de Ilosva (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] 2, (1889) 734). Derselbe beobachtete auch bei der langsamen Oxydation von Fe, das unterhalb 350° durch Reduktion von Fe_2O_3 mit H entstanden, das Auftreten von Spuren salpetriger S. — Nach Schönbein (*J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 193) und Berthelot (*Compt. rend.* **84**, (1877) 61; *Ann.* **174**, (1874) 31) bildet sich ferner HNO_2 bei der langsamen Oxydation von Phosphor an der Luft. — Auch beim Verbrennen von Wasserstoff an der Luft wurde mehrfach Bildung von salptriger S. und Salpetersäure beobachtet. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **86**, (1862) 129); Kolbe (*Ann.* **119**, (1861) 176); Zöller u. Grete (*Ber.* **10**, (1877) 2145); Bunsen (*Gasometr. Methoden*, 2. Aufl. 71). — O. Löw (*Ber.* **23**, (1890) 1443) beobachtete Vereinigung von N und O durch Kontakt mit Platinmohr in Gegenwart starker Basen. — Bleier (*Ber.* **30**, (1897) 1269) erhielt Stickoxyde, als er in einer emaillierten Autoklave oder in einer sehr starkwandigen Expansionspipette eine Mischung von Knallgas, N und überschüssigem Sauerstoff detonnieren ließ. —

Nach Ilosvay de Ilosva (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **11**, (1894) 272; *Ber.* **27**, (1894) 422 Ref.) vereinigen sich beim Verbrennen von Leuchtgas, CO, Holzkohle, Koks an der Luft in geringer Menge atmosphärischer Sauerstoff und Stickstoff. Salvadori (*Gaz. chim.* **30**, II. (1900) 389) erhielt Stickoxyde, als er eine Wasserstoff- oder Leuchtgasflamme mit einem Gemenge von 40 % N und 60 % O anblies. — Eine merkwürdige Bildungsweise von Salpetersäure aus N, O und W. beobachtete Berthelot (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1345 und 1430): Wenn er Kohle oder Schwefel bei Gegenwart von Luft in einer kalorimetrischen Bombe verbrannte, bildeten sich stets gewisse Mengen HNO_3. — Richarz (*Ann.* (*Wied.*) [2] **31**,

(1887) 912) glaubte gefunden zu haben, daß N sich durch eine Lösung von Ueberschwefelsäure oxydieren lasse. TRAUBE (*Ber.* 22, (1889) 1528) wies jedoch nach, daß diese Beobachtung unrichtig war. — Alkalische Permanganatlösung vermag N auch bei 100° nicht zu oxydieren. WANKLYN u. COOPER (*Phil. Mag.* [5] 6, (1878) 288). — Nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 543; *Ber.* 22, (1889) 286 Ref.) bilden sich bei längerem Aufbewahren von Aethyläther unter dem Einfluß von Licht und Luft geringe Mengen von Stickstoffverbindungen.

Nach einer Angabe von DAVY soll der in W. gelöste N im Verlauf von Elektrolysen oxydiert werden. Die Ergebnisse von Versuchen RAYLEIGH's (*Proc. Chem. Soc.*) **174**, (1897) 17) lassen es zweifelhaft erscheinen, ob eine solche Oxydation stattfindet.

Bei Anwendung von hohem Druck lassen sich nach HEMPEL (*Ber.* **23**, (1890) 1457) erhebliche Quantitäten N direkt mit O verbrennen.

Stickstoff verbindet sich mit Sauerstoff auch unter der Einwirkung elektrischer Ausströmungen. Die ersten diesbezüglichen, genaueren Angaben machte BERTHELOT. Derselbe fand (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **27**, (1877) 338), daß N und O bei Anwesenheit von W., mehrere Stunden den Ausströmungen eines mächtigen RHUMKORFF'schen Apparates ausgesetzt, NH_4NO_2 liefern. Ströme von schwacher Spannung geben dagegen kein Resultat. Die Funken der HOLZ'schen Influenzmaschine z. B. bringen nach BERTHELOT (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **28**, (1877) 482) eine Vereinigung von N und O weder im trocknen noch im feuchten Zustand hervor. —

LEPEL (*Ann.* (*Wied.*) [2] **46**, (1892) 319) erhielt unter der Einwirkung elektrischer Funken auf ein Gemisch von N und O eine Ausbeute an Stickoxyden von 5—10 %. Er hält deshalb die Methode bei Anwendung hochgespannter Maschinenströme für verwertbar zur Darstellung von HNO_3 in der Technik.

LORD RAYLEIGH (*Proc. Chem. Soc.* **174**, (1897) 17) untersuchte, um die Oxydation des N mit Hilfe des elektrischen Stroms zur Isolierung von Argon zu verwenden, den Einfluß von Druck, Elektrodenmaterial und Mischungsverhältnis von N und O. Er fand, daß bei Anwendung kleiner Gefäße vermehrter Druck günstigen Einfluß hat, nicht dagegen bei größeren Gefäßen. Das Metall der angewendeten Elektroden (gewöhnlich Pt) scheint ohne besonderen Einfluß zu sein. Eine Mischung von 5 Teilen Luft mit 6 Teilen O gibt die günstigsten Resultate. Der Apparat RAYLEIGH's brachte unter Aufwand einer Pferdekraft in einer Stunde 21 l des Gasgemisches in Reaktion. Die absorbierende Flüssigkeit enthielt den N in Form von Nitrit und Nitrat.

Siehe ferner über diesen Gegenstand: VEITH (*Mitteilg. a. d. chem. Inst. d. k. Ung. Univers., Budapest*); BERTHELOT (*Compt. rend.* **129**, (1899) 137), s. auch unter „Salpetersäure“ und unter den Sauerstoffverbindungen des N.

Wenn man auf eine Mischung von N, O und Cl einen elektrischen Strom einwirken läßt, so soll sich nach HAUTEFEUILLE u. CHAPPIUS (*Compt. rend.* **98**, (1884) 626) ein weißer Körper absetzen von der empirischen Formel $N_2Cl_2O_{13}$ oder $Cl_2O_7,2NO_3$. — Fluor wirkt nach H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 224) auf N nicht ein. — Wasserfreie Kohle vereinigt sich mit trocknem Stickstoff auch unter dem Einfluß von Induktionsfunken nicht; bei Anwendung wasserstoffhaltiger Kohle, oder bei Gegenwart von Wasserstoff oder Wasserdampf bildet sich zunächst Acetylen und aus diesem und Stickstoff Blausäure. BERTHELOT (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **11**, (1869) 449; *Ann.* **150**, (1869) 60). Vergl. auch LÜDEKING (*Ann.* 247, (1888) 122). — Von den übrigen Metalloiden vermögen sich nur Bor und Silicium direkt mit N zu verbinden. Die Bildung von Borstickstoff geht nach MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] 6, (1895) 296) nur bei sehr hoher Temperatur (über 1000°) vor sich. Die Verbindung entsteht neben B_2O_3 auch beim Verbrennen von Bor bei beschränkter Luftzufuhr. Auch Siliciumstickstoff

entsteht aus den Elementen nur beim Erhitzen zur Weißglut. Näheres siehe unter „Borstickstoff“ und „Siliciumstickstoff“.

Etwas größere Affinität als gegen die Metalloide zeigt der Stickstoff gegenüber einzelnen Metallen: Metallisches Lithium nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur wesentliche Mengen Stickstoff auf unter Bildung eines Nitrids. Nächst diesem Metall fixieren den elementaren N am leichtesten die Erdalkalimetalle, und zwar das Calcium ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur, die anderen beim Erhitzen zur Rotglut. — Mit Magnesium, Titan, in geringer Menge auch mit Zink, Aluminium, Eisen, Kupfer und mit pyrophorischem Chrom bildet Stickstoff in der Weißglut Nitride. Mit Hilfe des elektrischen Ofens wurden Nitride von Uran, Thor, Praseodym und Neodym hergestellt. — Näheres über diese Verbindungen siehe bei den einzelnen Metallnitriden. —

Ueber die Absorptionsmittel, welche zur Entfernung des Stickstoffs zwecks Isolierung der sog. Edelgase sich verwenden lassen, siehe beim Kapitel „Argon etc.“

Ueber die Absorption des Stickstoffs durch organische Substanzen unter dem Einfluß elektrischer Ströme vergl. BERTHELOT (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1315; **124**, (1897) 528; **129**, (1899) 133, 378; **126**, (1898) 567, 616, 619, 671, 681, 775; **131**, (1900) 772). —

Ein Hydrat des Stickstoffs ist nicht bekannt. VILLARD's (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1602) Versuche ein solches herzustellen, waren vergeblich.

Analytisches. — Einen direkten qualitativen Nachweis für elementaren Stickstoff gibt es nicht. Hat man ein Gasgemisch mit den bei der Gasanalyse gebräuchlichen Absorptionsmitteln behandelt und bleibt ein nicht absorbierbarer Gasrest, so kann derselbe aus N, Argon und den anderen Edelgasen, aus Wasserstoff oder Methan, bez. aus einem Gemenge davon bestehen. Wasserstoff und Methan lassen sich zu W., bez. CO_2 u. W. verbrennen. Argon, Helium etc. zu entfernen existiert keine Methode. (Siehe diese Elemente.) Wegen seines neutralen Verhaltens gegen Reagenzien kann man elementaren Stickstoff weder gewichtsanalytisch noch titrimetrisch, sondern nur gasometrisch quantitativ bestimmen. (Ueber den Nachweis und die Bestimmung des gebundenen N siehe bei den einzelnen Verbindungen.)

VIII. *Verdichteter Stickstoff.* — Die erste Mitteilung über Beobachtung von verflüssigtem Stickstoff machte L. CAILLETET (*Compt. rend.* **85**, (1877) 69). Er komprimierte reinen, trockenen N bei 13° (später bei —29°) auf 200 Atmosphären und ließ ihn dann sich plötzlich ausdehnen. Es entstand dabei sofort eine Masse, welche einer in kleine Tröpfchen zerstäubten Flüssigkeit ähnelte, aber nur etwa 3 Sekunden bestehen blieb. BERTHELOT (*Compt. rend.* 85, (1877) 1272) bestätigte diese Beobachtung. S. v. WROBLEWSKI u. K. OLZEWSKI (*Ann.* (*Wied.*) [2] **20**. (1883) 243 bis 257) kühlten N unter 150 Atm. Druck mittels flüssigen Aethylens, das in einem Vakuum im Sieden erhalten wurde, auf —136° ab. Durch darauffolgende langsame Expansion wurde der N völlig verflüssigt; doch war auch in diesem Falle die Flüssigkeit nur wenige Sekunden lang zu beobachten. Besser waren die Resultate, als OLSZEWSKI (*Compt. rend.* **99**, (1884) 133) die Temperatur des siedenden Aethylens auf —150° erniedrigte, was durch Verbesserung des Vakuums auf 10 mm Druck erzielt wurde. — WROBLEWSKI (*Compt. rend.* **97**, (1883) 1553) beobachtete, als er komprimierten N bei —186° (Temperatur flüssigen Sauerstoffs) sich etwas ausdehnen ließ, große, schneeähnliche Kristalle von festem Stickstoff. OLSZEWSKI (*Compt. rend.* **98**, (1884) 913) konnte unter diesen Versuchsverhältnissen keine Kristallbildung beobachten, erzielte aber durch Abkühlen mit

flüssigem verdampfenden Wasserstoff Bildung einer halbdurchsichtigen Kristallmasse. Als Wroblewski (*Compt. rend.* **98**, (1884) 982) N, der durch siedenden Sauerstoff abgekühlt war, sich rasch ausdehnen ließ, entstanden Schneeflocken aus Kristallen von bemerkenswerter Größe.

Der kritische Druck des N beträgt nach Olszewski (*Compt. rend.* **99**, (1884) 133) 33 Atmosphären, die krit. Temperatur —146°. J. Dewar (*Chem. N.* **51**, (1885) 27) gibt die kritischen Werte 35 Atm. u. —146° an, somit $\frac{T}{p} = 3.6$.

Wroblewski (*Compt. rend.* **192**, (1886) 70) stellte folgende Tabelle der physikalischen Werte des flüssigen N auf:

Temperatur	Druck in Atm.	Tension des gesättigten Dampfes in Atm.	Dichte, bezogen auf W. von 4°	Ansdehnungs-koefizient.
—146.6°	38.45	32.2	0.4552	—
—153.7°	30.65	20.7	0.5842	0.0311
—193.0°	1.00	1.0	0.83	0.007536
—202.0	0.105	0.105	0.866	0.004619

Derselbe (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **90**, (1885) 667—711) gibt folgende Siedepunkte des flüssigen N an: Kp_{740} —193°; $Kp_{.120}$ —201°; Kp_{70} —202.5; Kp_{60} —204°; Kp_{42} —206°. Nach ihm erstarrt der Stickstoff bei 60—70 mm Druck und etwa —203°. — Olszewski (*Compt. rend.* **100**, (1885) 350—352) beobachtete beim Evakuieren auf 4 mm eine Temperatur von —225°. — Ueber verschiedene Siedepunkte des flüssigen N vgl. auch J. Dewar (*Chem. N.* **51**, (1885) 27). — Nach Wroblewski (*Compt. rend.* **100**, (1885) 979) sind alle diese mit dem Wasserstoffthermometer gemessenen Temperaturen zu niedrig gefunden. Er fand durch thermoelektrische Messung als Erstarrungstemperatur nur —199° bis —203°. — Siehe auch K. E. Fischer u. H. Alt (*Ann.* (Drude) **9**, (1902) 1149) und A. Ladenburg u. C. Krügel (*Ber.* **33**, (1900) 637). — Baly u. Donnan (*Proc. Chem.* Soc. **18**, (1902) 115 bis 116) fanden als Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie des flüssigen N $\frac{d}{dt}$ 8 (Mv) $^{2}/_{3}$ = 2.002.

J. Dewar (*Proc. R. S.* **73**, (1904) 251—61) gibt folgende Werte für die D.D. des flüssigen und festen N an: $D^{-195.5} = 0.8042$ (flüssig); $D^{-200.5} = 0.8792$ (flüssig); $D^{-252.5°} = 1.0265$ (fest). — J. Drugmann u. W. Ramsay (*J. Chem. Soc.* (*London*) **77**, (1900) 1228—33) fanden $D^{-195.5} = 0.7914$, gemessen bei gewöhnlichem Luftdruck. — S. auch Cailletet u. Hautefeuille (*Compt. rend.* **92**, (1881) 901, 1086).

Liveing u. Dewar (*Phil. Mag.* **36**, (1893) 328) bestimmten den Brechungsindex des flüssigen N durch Beobachtung des Grenzwertes der totalen Reflexion als 1.2053. Der untersuchte N enthielt jedoch etwa 5% Sauerstoff. —

Nach Wroblewski (*Compt. rend.* **101**, (1885) ist flüssiger N einer der besten bekannten Isolatoren. —

T. Estreicher (*Anz. Akad. Wiss. Krakau* 1903, 831) berechnete aus Versuchen die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des N zu 5.39, daraus die Schmelzwärme nach der van't Hoff'schen Formel zu 12.82 Kal. = 53.47 Joule.

Die Verdampfungswärme des flüssigen N ist eine lineare Funktion der Temperatur. $r = 1.073 - 0.2428\, t$. H. Alt (*Ann.* (Drude) **13**, (1904) 1010). — Nach demselben ist die spezifische Wärme des flüssigen N zwischen —280° und —196° = 0.430 ± 0.008. —

IX. *Allotrope Modifikationen.* — Thomson u. Threlfall (*Proc. R. S.* **40**, (1886) 329) beobachteten beim Durchgang von Elektrizität durch eine evakuierte, Stickstoff enthaltende Röhre von weniger als 20 mm Quecksilberdruck eine Volumverminderung des Stickstoffs bis zu einem nicht mehr abnehmenden Minimum. Die Verminderung betrug bei 8 mm Druck 8—12%, bei 16 mm Druck 2—3% des ursprünglichen Volumens. Diese Erscheinung erklärten sich Thomson u. Threlfall durch die Annahme der Bildung einer

neuen Stickstoffmodifikation. Doch fand Threlfall (*Phil. Mag.* **1893**, 1) später, daß die Volumverminderung von der Bildung einer Verbindung des Stickstoffs mit Quecksilber aus dem Manometer herrührt, und daß reiner Stickstoff unter keinen Umständen durch elektrische Funken Kontraktion erleidet.

Johnston (*J. Chem. Soc.* (*London*) **39**, (1881) 176) beobachtete beim Ueberleiten von Wasserstoff und Stickstoff über Platinschwamm spurenweise Bildung von NH_3, vorausgesetzt, daß der Stickstoff bei niedriger Temperatur gewonnen war. Wenn er N zur Anwendung brachte, der bei hoher Temperatur bereitet und durch ein glühendes Rohr geführt war, unterblieb die Ammoniakbildung. Johnston erklärte sich diese Beobachtung durch Annahme einer aktiven Stickstoffmodifikation. Wright (*J. Chem. Soc.* (*London*) **39**, (1881) 357) fand hingegen als Grund der NH_3-Bildung, daß der von Johnston verwendete, bei niedriger Temperatur bereitete Stickstoff stets geringe Mengen von NO enthält, welch letzteres beim Ueberleiten über Platinschwamm NH_3 erzeugt. Derselben Ansicht ist Baker (*Chem. N.* **48**, (1883) 187 und 297). —

Dorochewsky (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **16**, (1896) 98) sprach zur Zeit der Entdeckung des Argons den Gedanken aus, dieser Körper sei vielleicht ein allotroper Zustand des Stickstoffs. —

Vergl. ferner H. Teudt (*Z. physik. Chem.* **26** (1898) 113) über Polymerisation des atmosphärischen Stickstoffs. —

STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

A. — Stickstoffwasserstoffsäure, Azoimid, N_3H.

Th. Curtius. *Ber.* **23**, (1890) 3023; **24**, (1891) 3341; **26**, (1893) 1263.
„ „ u. Radenhausen. *J. prakt. Chem.* [2] **43**, (1891) 207.
„ „ u. Rissom. *J. prakt. Chem.* [2] **58**, (1898) 261.
„ „ u. Darapsky. *J. prakt. Chem.* [2] **61**, (1900) 408.
Wislicenus. *Ber.* **25**, (1892) 2084.
J. Thiele. *Ann.* **270**, (1892) 1.
Nölting u. Grandmougin. *Ber.* **24**, (1891) 2546.
„ „ „ u. Michel. *Ber.* **25**, (1892) 3328.
Mackenzie. *Chem. N.* **75**, (1897) 141 (Ueberblick).
L. Spiegel. „*Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbb.*“ S. 590. Fr. Vieweg u. Sohn. *Braunschweig* 1903.

Die Stickstoffwasserstoffsäure wurde 1890 von Curtius (*Ber.* **23**, (1890) 3023) entdekt.

I. *Darstellung von stickstoffwasserstoffsauren Salzen.* — Da die freie Stickstoffwasserstoffsäure wegen ihrer explosiven Eigenschaften eine höchst gefährliche Substanz ist, während man mit ihren Alkalisalzen und ihrem Ammoniumsalz ungefährdet umgehen kann, sucht man nach Möglichkeit die Darstellung von freiem Azoimid zu umgehen und stellt Salze desselben her.

1. Nach Curtius (*Ber.* **24**, (1891) 3341) u. Struve („Ueber das Benzoylhydrazin und seine Derivate“, Inauguraldiss., Kiel 1891) wird Benzoeäther durch Hydrazinhydrat fast quantitativ in Benzoylhydrazin $C_6H_5CONHNH_2$ übergeführt. Aus letzerem entsteht durch Einwirkung von Natriumnitrit und Eisessig nach: $C_6H_5CONHNH_2 + NO_2H = C_6H_5CON_3 + 2H_2O$ Benzoylazoimid in berechneter Menge. (*Ber* **23**, (1890) 3023).

Benzoylazoimid wird in dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols gelöst, dazu ein Atom Natrium, in wenig absol. A. aufgelöst, gegeben und das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbad digeriert. Dabei entsteht Stickstoffnatrium NaN_3, das auf Zusatz von Aether fast in berechneter Menge ausfällt, nachdem ein Teil schon aus der erkalteten alkoholischen Lsg. auskristallisiert ist. Das Filtrat wird destilliert, und so fast die berechnete Menge Benzoeäther wieder gewonnen, welche von neuem in das Ausgangsmaterial, Benzoylhydrazin, übergeführt wird. Das so erhaltene Stickstoffnatrium ist rein. —

2. Das Einwirkungsprodukt von salpetriger S. auf Hippurylhydrazin,

das Diazohippuramid, (*Ber.* 23, (1890) 3023) zerfällt mit alkoholischem Ammoniak quantitativ in Stickstoffammonium NH_4N_3 und Hippuramid. Th. Curtius (*Ber.* 24, (1891) 3342.)

500 g Diazohippuramid werden in einem 2-Literkolben mit 600 g 85 %igem A. übergossen. Dann leitet man unter Kühlung Ammoniakgas bis zur Sättigung ein, läßt 24 Stunden stehen und kocht die Flüssigkeit am Rückflußkühler, bis kein NH_3 mehr entweicht. Nach 12stündigem Abkühlen wird die ausgeschiedene Kristallmasse abgesaugt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Aus dem alkoholischen Filtrat fällen 4 Vol. Ae. gegen 70 % des entstandenen NH_4N_3 in völlig reinem Zustand als weißes Pulver. Den Rest der Stickstoffwasserstoffverb. kann man durch Umkristallisieren des Hippuramids aus W. und Vereinigung der Mutterlauge mit den ätherisch-alkoholischen Filtraten als Pb-, Ag- oder Merkurosalz leicht gewinnen. Die Verarbeitung dieser Schwermetallsalze ist aber mit großer Gefahr verknüpft. Das ausgefällte NH_4N_3 wird mit Aether gewaschen und an der Luft getrocknet, das reine Hippuramid durch Kochen mit Hydrazinhydrat unter Ammoniakentwicklung in Hippurylhydrazin zurückgeführt.

3. Nach W. Wislicenus (*Ber.* 25, (1892) 2084) reagiert Natriumamid beim Erhitzen mit Stickstoffoxydul nach: $2NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3$.

Dennis u. Browne (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 94) geben zur praktischen Anwendung dieser Reaktion folgende Vorschrift: 100 g metallisches Natrium werden in eine Nickelschale gebracht und im eisernen Luftbad auf 350° in einem Strom von NH_3 erhitzt, welcher vorher durch Natronkalk und geschmolzenes Natriumhydroxyd getrocknet worden ist. Während dieses Prozesses darf die Temperatur nicht unter 250° fallen. Das Einlaßrohr für das NH_3 wird unter die Oberfläche des Na gebracht, sobald das Metall geschmolzen ist, so daß das Gas in Blasen durch das geschmolzene Metall aufsteigt. Wenn die Reaktion fast völlig beendet ist (nach 5—7 Stunden), wird das Zuleitungsrohr aus der Flüssigkeit herausgehoben. Der Ammoniakstrom muß eine gewisse Stetigkeit haben, damit das Metall nicht im Zuflußrohr zurücksteigt. In jedem Fall ist es vorteilhaft, sich gegen die aus einer plötzlichen Verstopfung resultierende Gefahr dadurch zu schützen, daß man das Zuleitungsrohr außerhalb des Eisenbades mit einem senkrechten Seitenansatz versieht, der im Hg eintaucht. Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, daß in den entweichenden Gasen Wasserstoff nicht mehr vorhanden ist. Dies kann in der Weise ermittelt werden, daß man das Gas in einem Reagensglas sammelt, das Rohr mit dem Daumen schließt und in W. eintaucht, (welches das NH_3 absorbiert) und dann das verbleibende Gas im Reagensglase entzündet. Wenn kein brennbares Gas mehr austritt, kann die Reaktion als vollendet betrachtet werden. Man läßt dann auf Zimmertemperatur abkühlen. Es ist nicht ratsam, das ganze bei einer Operation gebildete $NaNH_2$ in einer Operation mit N_2O zu behandeln wegen der Tendenz des NaN_3 zu „kriechen". $^3/_4$ des erhaltenen Produktes werden deswegen in einem Exsikkator über metallischem Na aufbewahrt.

In das Luftbad, in welchem sich die Nickelschale mit etwa $^1/_4$ des erhaltenen Natriumamids befindet, wird nun trockenes N_2O eingeleitet. Dasselbe entwickelt man durch Erhitzen von NH_4NO_3 in einer Flasche mit Gasableitungsrohr, welch letzteres mit einem Zweiwegehahn und mit einem unter Hg tauchenden Seitenrohr (Sicherheitsventil) versehen ist. (Der Zweiwegehahn ermöglicht, bei etwa eintretender Verstopfung im Apparat den Prozeß bequem zu unterbrechen.) Das N_2O schickt man zu-

nächst in eine leere Vorlage, in der sich die Hauptmenge des gebildeten Wassers kondensiert, dann durch zwei mit Natronkalk und drei mit Natriumhydroxyd gefüllte U-Röhren. Ist aus dem Luftbald alle Luft durch N_2O verdrängt, so erhitzt man dasselbe auf 190° unter fortgesetzter Zuleitung von N_2O. Da das entstehende Produkt fest ist, wird bei diesem Prozeß das Gas nicht durch das geschmolzene Amid sondern auf dasselbe geführt. Die Umwandlung von 25 g Natriumamid nimmt ungefähr 5 Stunden in Anspruch. Das Ende der Reaktion wird dadurch angezeigt, daß in den aus den Auslaßrohren entweichenden Gasen NH_3 nicht mehr nachzuweisen ist. Wenn die Umwandlung vollendet ist, läßt man im Strom von N_2O erkalten. Das erkaltete Produkt, ein Gemisch von NaN_3 und NaOH löst sich, wenn die Operation gut geleitet wurde, im Wasser ohne Gasentwicklung. Dennis u. Browne (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 94).

4. Diazoguanidinsalze lassen sich durch ammoniakalische Silberlösung oder durch Natronlauge in stickstoffwasserstoffs. Salz und Cyanamid spalten nach: $CH_4N_5.NO_3 = CN_2H_2 + N_3H + NO_3H$. Man übergießt 1 Mol. Amidoguanidinnitrat mit 1 Mol. 5mal normaler HNO_3 und läßt in das Gemisch 5mal normale Natriumnitritlsg. einlaufen, bis alles Amidoguanidin umgewandelt ist, was an dem Auftreten freier salpetriger S. und Gelbfärbung der Flüssigkeit zu erkennen ist. Man verhindert während der Diazotierung durch Kühlen mit Wasser, daß die Temperatur 40° übersteigt, läßt aber auch das Thermometer nicht zu sehr heruntergehen, damit das Amidoguanidinnitrat rasch in Lösung geht. Eine Zersetzung des entstehenden Diazonitrats ist dabei nicht zu befürchten. Die erhaltene Lsg. versetzt man mit einer Lsg. von etwas mehr als 2 Mol. NaOH, worauf momentan Spaltung und Stickstoffwasserstoffbildung erfolgt. Dann säuert man an und kocht an einem kurzen Rückflußkühler mit vorgelegter Natronlauge, bis alle N_3H überdestilliert ist, was $^1/_2$ bis 1 Stunde erfordert. Man kann das Ende der Destillation daran erkennen, daß beim Oeffnen des Kolbens der starke und unangenehme Geruch des Azoimids verschwunden ist. Die Vorlage enthält dann eine Lsg. von NaN_3. J. Thiele (*Ann.* **270**, (1892) 1).

5. Während Diazobenzolimid, der Phenylester der Stickstoffwasserstoffs., sich nicht verseifen läßt, liefern p- und o-Nitrodiazobenzolimid, o-p-Dinitrodiazobenzolimid, o-Dibrom-p-Nitrodiazobenzolimid und m-Nitro-o-toluoldiazoimid beim Behandeln mit alkoholischem Kali mehr oder weniger glatt KN_3. Dagegen läßt sich diese Verb. nicht erhalten aus m-Nitrodiazobenzolimid, o-Nitro-p-tuluoldiazoimid, p-Nitro-o-toluoldiazoimid und m-Nitro-m-xyloldiazoimid. Nölting, Grandmougin u. Michel (*Ber.* **25**, (1892) 3328); siehe auch Michel (*Monit. sc.* [4] **7**, II (1892) 749).

6. Wenn man kalt gesättigte, wssr. Lsgg. von $AgNO_2$ und Hydrazinsulfat zusammengießt, so entsteht nach kurzer Zeit ein kristallisierter Nd. von AgN_3: $H_2N.NH_2 + NO_2H = [H_2N.N:NOH + H_2O] = N_3H + 2H_2O$. Angeli (*Ber.* **26**, (1893) 885 Ref.).

7. Man erhitzt in einem Probierrohr ein Gemisch von 1.5 g Hydrazinsulfat und 4 ccm HNO_3 (D. = 1.3) über einer kleinen Flamme und leitet das sich entwickelnde Gas in eine Silbernitratlösung, aus der AgN_3 ausfällt. Ausbeute: 10--12% des angewendeten $N_2H_4.H_2SO_4$. Sabanejeff (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 21).

8. Durch Einwirkung von Alkalilauge auf Amidotriazosulphol

```
      N —N
      ‖   ‖
H2.C    C
     \ /
      S
```

erhielten Freund u. Schauder (*Ber.* **29**, (1896) 2500) Stickstoffwasserstoffsäure.

II. *Darstellung der freien Säure.* a) *Aus den Salzen.* — Die freie, wssr. Stickstoffwasserstoffs. läßt sich durch Destillation ihrer Salze mit verd. H_2SO_4 gewinnen. Ist die zugesetzte H_2SO_4 sehr verdünnt, so erhält man stets sehr genau die berechnete Menge HN_3, vorausgesetzt, daß die angewendeten Stickstoffmetalle durch die zugegebene Säure sofort zerlegt werden, was

nicht der Fall ist, wenn dieselben in Wasser und verd. H_2SO_4 schwer löslich sind (z. B. beim Bleisalz).

Zur Darstellung der freien Säure aus NaN_3 geben Dennis u. Browne (*Z. anorg. Chem.* **40** (1904) 94) die wssr. Lsg. des Gemisches von NaN_3 und NaOH (siehe oben unter 3.) in einen Destillationskolben und versetzen mit einigen Tropfen Lackmuslösung. In den Hals des Kolbens wird ein Scheidetrichter eingesetzt; die Ansatzröhre wird mit einem Kühler versehen und an diesem eine Vorlage mit etwas W. (zur Abs. der zuerst gasförmig übergehenden S.) befestigt. Die Lsg. wird sodann beinahe bis zum Kochen erhitzt und allmählich durch den Scheidetrichter mit H_2SO_4 (1:1) versetzt, bis die S. im Ueberschuß vorhanden ist. Man fährt mit der Destillation so lange fort, als das Destillat mit $AgNO_3$ die Reaktion auf HN_3 gibt. Das erste Viertel des übergehenden Destillats enthält bei weitem die Hauptmenge Azoimid.

Für die Darstellung der Säure aus dem Bleisalz geben Curtius u. Rissom (*J. pr. Chem.* [2] 58, (1898) 261) folgende Vorschrift: Das Bleisalz (welches stets unter W. aufzubewahren ist!) bringt man, mit W. aufgeschlämmt, in das Destillationsgefäß, versetzt mit H_2SO_4, die mit 20—30 Tln. W. verdünnt ist, in geringem Ueberschuß und erhitzt im Sand- oder Oelbad. Die Vorlage wird noch mit einer Waschflasche verbunden, welche W. enthält, da beim Beginn der Destillation etwas HN_3 mit der verdrängten Luft gasförmig entweicht. Die Flüssigkeit wird ungefähr zur Hälfte abdestilliert, und, falls eine Probe des zuletzt übergehenden Destillats mit $AgNO_3$ noch eine wesentliche Trübung gibt, noch einmal mit W. verdünnt und destilliert, bis die Silberprobe versagt. Man erhält so eine sehr verd. Lsg., deren Gehalt durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ n Kalilauge unter Zusatz von Phenolphtalein bestimmt wird. Größerer Ueberschuß von H_2SO_4 ist mit Rücksicht auf die Ausbeute möglichst zu vermeiden. —

Durch wiederholtes Fraktionieren der zuerst übergehenden Anteile der wssr. S. erhielten Curtius u. Radenhausen (*J. pr. Chem.* [2] **43** (1891) 207) eine unter 45° übergehende Säure mit einem Gehalt von 91 % HN_3, der sie durch Chlorcalcium das W. vollständig entzogen. Wegen der furchtbaren Heftigkeit, mit welcher auch ganz geringe Mengen dieser wasserfreien S. manchmal ohne jede äußere Veranlassung explodieren, raten die beiden dringend ab, die reine S. zu Versuchen zu verwenden.

b) *Weitere Methoden.* — 1. Man gibt 30ccm einer 3.3%igen Lösung von Chlorstickstoff in Benzol, hergestellt nach Hentschel (*Ber.* **30**, (1897) 1434, 2642) mit einer kalten wssr. Lsg. von 1.5 g Hydrazinsulfat im Scheidetrichter zusammen, fügt von Zeit zu Zeit 10 % ige Natronlauge in kleinen Portionen (3—5 ccm) hinzu, bis die wssr. Lsg. dauernd stark alkalisch reagiert. Im ganzen werden 30—35 ccm Lauge verbraucht. Die Einwirkung dauert bei häufigem Umschütteln 1½—2 Stunden. Die wssr. Lsg. wird dann mit H_2SO_4 neutralisiert und nach Zusatz von 10 ccm normaler H_2SO_4 ein Viertel der Fl. abdestilliert. Das Destillat enthält keine HCl, oder nur Spuren, dagegen bis 36 % der theoret. Ausbeute N_3H. Gase und andere Nebenprodukte entstehen nicht in auffallender Menge. J. Tanatar (*Ber.* **32**, (1899) 1399).

2. Eine verd. Lsg. von HN_3 erhält man bequem und ungefährlich, wenn man die roten Gase, die bei der Einwirkung von HNO_3 auf As_2O_3 entstehen, in eine eiskalte, verdünnt wssr. Lsg. von Hydrazinsulfat einleitet bis anhaltende Gasentwicklung eintritt. Man kann auch die roten Dämpfe zuerst auf Eisstücken kondensieren und die entstandene blaue Fl. bis

zum Eintritt einer Gasentw. in verd. Hydrazinsulfatlsg. eintragen. TH. CURTIUS (*Ber.* **26**, (1893) 1263).

3. Stark gekühlte Lsgg. von Hydrazinbisulfat (5 g) und KNO_2 (3.3 g in 200 ccm W.) werden gemischt. Es tritt lebhafte Gasentw. ein, nach deren Beendigung die Fl. destilliert wird. Es gehen erhebliche Mengen HN_3 über, die durch wiederholte Dest. konzentriert werden können. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es nötig, soviel H_2SO_4 oder $KHSO_4$ zuzusetzen, als zur Neutralisation des im technischen KNO_2 stets vorhandenen freien Alkalis und zur Entw. der salpetrigen S. notwendig ist. Vermutlicher Verlauf der Rk.: $3N_2H_4.H_2SO_4 + 6KNO_2 + 3H_2SO_4 = 2HN_3 + 8H_2O + 6KHSO_4 + 2O + 2N + 2N_2O$. Ausbeute: 20 % der Theorie. DENNSTEDT u. GÖHLICH (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 876).

4. Durch Oxydation eines äquimolekularen Gemisches von Hydrazinsulfat und Hydroxylaminchlorhydrat in schwefelsaurer Lsg. mittels CrO_3, H_2O_2, Bromwasser, Uebermangans., PbO_2 oder Mennige entsteht Azoimid. CrO_3 liefert die beste Ausbeute, auch H_2O_2 gibt reichliche Mengen HN_3. TANATAR (*Ber.* **35**, (1902) 1810).

5. Entgegen der Angabe TANATAR's (*Ber.* **35**, (1902) 1810), daß durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Hydrazin HN_3 nicht entsteht, läßt sich diese Säure aus $H_2N.NH_2.H_2SO_4$ und H_2O_2 in saurer Lsg. in beträchtlichen Mengen erhalten. A. W. BROWNE (*Ber.* **38**, (1905) 1825).

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Stickstoffwasserstoffsäure ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Fl. Kp. = +37°. Siedet unzersetzt. Mischbar mit W. und A. ohne ein bestimmtes Hydrat zu bilden. Besitzt, ebenso wie die wssr. Lsg. einen höchst eigentümlichen, furchtbar stechenden Geruch, der Schwindel und Kopfschmerz unter gleichzeitigem Auftreten einer heftigen Entzündung der Nasenschleimhaut erzeugt. Explodiert beim Berühren mit einem heißen Körper, unter Umständen auch schon bei Zimmertemperatur ohne jede Veranlassung mit beispielloser Heftigkeit unter glänzend blauer Lichterscheinung. CURTIUS (*Ber.* **23**, (1890) 3023); CURTIUS u. RADENHAUSEN (*J. pr. Chem.* **43**, [2] (1891) 207).

Bildungswärme: $3N + H + \text{Wasser} = HN_3$ (gelöst) —61.6 Kal. BERTHELOT u. MATIGNON (*Compt. rend.* **113**, (1891) 672). Nach denselben ist Azoimid eine Säure von der Stärke der Amidobenzoësäure und stärker als die Untersalpetrige Säure.

Nach OSTWALD (*J. pr. Chem.* [2] **43** (1891) 207) ist HN_3 auf Grund der Leitfähigkeit etwas stärker als die Essigs. Nach HANTZSCH (*Ber.* **32**, (1899) 3066) nimmt die Leitfähigkeit der Säure mit der Temperatur zu, so daß bei 25° die S. fast genau so stark ist wie Essigs., bei 0° etwas schwächer. — Nach WEST (*J. Chem. Soc.* (*London*) **77**, (1900) 705) ist die Stärke des Azoimids etwas größer als die der Essigs. und ungefähr $^1/_{70}$ von derjenigen der Chlorwasserstoffsäure. Erhaltene Werte für u, m und k sind

v	u	m	k
10	5.38	0.01397	0.000 0198
100	15.98	0.0415	0.000 0180
1000	45.97	0.1194	0.000 0166

Ueber den Zustand der S. in wssr. Lsg. siehe SSAPOSHNIKOW (*J. russ. phys. Ges.* **32**, (1900) 375).

IV. *Chemisches Verhalten.* — Die Stickstoffwasserstoffs. zeigt große Aehnlichkeit mit der Chlorwasserstoffsäure. Sie ist eine einbasische Säure, die mit NH_3 dicke Nebel von Stickstoffammonium bildet. Eine 7 %ige wssr. Lsg. löst Mg, Zn, Cu, wenig Al, Fe, As, schwieriger Sb unter Wasserstoffentwicklung auf. Der nascierende Wasserstoff bildet dabei etwas NH_3. Konzentriertere Lsgg. greifen sogar Ag und Au an. Das Silbersalz und

Merkurosalz sind gleich den entsprechenden HCl-Verbb. unlöslich. Lösliche Bleisalze geben Fällung von PbN_6. Aus den Lsgg. des Fe^{III}, Cr^{III}, Al- und Th-Salzes scheiden sich beim Kochen die Metallhydroxyde quantitativ ab. Fast alle Schwermetallsalze der S. sind sehr explosiv. CURTIUS u. CARAPSKY (*J. pr. Chem.* [2] **61** (1900) 408).

Bei der Reduktion des Azoimids mittels Natrium-Amalgam, Zn und HCl oder Zn und H_2SO_4,Na_2S oder $Fe(OH)_2$ entsteht NH_3 und nur eine geringe Menge Hydrazin. Größere Mengen von dem letzteren erhält man nur dann, wenn man es während der Reduktion in Form einer unl. Verb. gleich entfernt. Der Verlauf ist also wahrscheinlich: $HN_3 + 3H_2 = NH_3 + N_2H_4$, wobei das Hydrazin sofort weiter reduziert wird. Das gesuchte Reduktionsprodukt $\overline{NH \cdot NH \cdot NH}$ konnte nicht erhalten werden. COOKE (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1904) 213).

Bei Oxydation mittels $KMnO_4$ entsteht Entw. von N und O. DENNIS u. BROWNE (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 102). —

Platinschwarz bewirkt katalytische Zersetzung unter B. von NH_3. O. LÖW (*Ber.* **24**, (1891) 2947). —

Ferrisalzlsg. gibt mit N_3H und den Lsgg. von Stickstoffmetallen eine tiefrote Färbung (ähnlich dem Ferrirhodanid) CURTIUS u. RISSOM (*J. prakt. Chem.* **58**, (1898) 261). Sehr empfindliche Reaktion, die noch anwendbar ist auf Lsgg. von 1 Tl. N_3H in 100 000 Tln. W. DENNIS u. BROWNE (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 68).

Wssr. Lsgg. der Säure sind auch in sehr verdünntem Zustand in verschlossenen Glasflaschen unbegrenzt haltbar. Konz. Lsgg. sind höchst explosiv. CURTIUS (*Ber.* **32**, (1899) 3066).

V. *Physiologische Wirkung.* — Azoimid ist ein starkes Gift. LÖW (*Ber.* **24**, (1891) 2947). Wirkt ätzend auf die Epidermis. (S. a. S. 188 unter III.)

VI. *Konstitution.* — Der Stickstoffwasserstoffsäure wird ziemlich allgemein die Struktur $HN\!<\!\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$ zugeschrieben auf Grund ihrer Bildungsweise aus Azoimiden, sowie aus Natriumamid und N_2O. Auch die Zersetzung von Thallotrinitrid im Wasserstoffstrom (DENNIS u. DOAN, *J. Americ. Chem. Soc.* **18**, (1904) 970) zu NH_3 und N wird von DENNIS u. BROWNE *Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 80) als Struckturbeweis angesehen.

Auf Grund der optischen Eigenschaften nimmt dagegen ARMSTRONG (*Chem. N.* **67**, (1893) 153) an, daß die Säure eine ungesättigte Verbindung ist von der Struktur $=N-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-N=$.

Nach der Anschauung MENDELEJEFF's (*Ber.* **23**, (1890) 3464) ist die Stickstoffwasserstoffs. aufzufassen als Nitril der Orthosalpetersäure, das aus sekundärem Ammoniumorthonitrat durch Austritt von 4 Mol. H_2O entstanden ist. $H(NH_4)_2\ NO_4 - 4H_2O = HN_3$. Die Struktur der Verb. wäre demnach $HN\!<\!\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}$ (mit Doppelbindungen zu N). —

Bei der Elektrolyse von Azoimid wird am pos. Pol weniger Stickstoff frei, als nach der Theorie zu erwarten wäre. SZARVASY (*J. Chem. Soc.* (*London*) **77**, (1900) 603) sucht den Grund davon in der eventuellen Existenz polymerer Formen von N, dagegen PERATONER und ODDO (*Gaz. chim.* **30**, (1900) II 95) in sekundären Nebenreaktionen.

B. — Imid, NH.

MAUMENÉ (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **4**, (1890) 179) glaubte, die B. eines Salzes NH·HCl beim Erhitzen von Ammoniumplatinchlorid nach: $(NH_4)_2PtCl_6$

$= 4HCl + Pt + 2NH \cdot HCl$ beobachtet zu haben. Das Salz $NH \cdot HCl$ soll sich dabei im Hals der Retorte sammeln.

Curtius u. Jay (*J. pr. Chem.* [2] **39**, (1889) 37) hielten die Möglichkeit für gegeben, daß beim Erhitzen von Hydrazinchlorhydrat das Diimid NH ‖ NH entsteht.

C. — Hydrazin, Diamid. $H_2N.NH_2$.

Th. Curtius. *Ber.* **20**, (1887) 1632; *Chem. N.* **55**, (1887) 788; *Ber.* **26**, (1893) 1263; *Ber.* **29**, (1896) 759; *J. prakt.* [2] **39**, (1889) 107.
„ „ u. Jay. *J. prakt. Chem.* [2] **39**, (1889) 27.
„ „ „ „ *Ber.* **23**, (1890) 741, 3023.
„ „ „ Schulz. *J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 521.
„ „ „ Schrader. *J, prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 318.
Lobry de Bruyn. *Rec. trav. chim, Pays-Bas* **13**, (1894) 433; **14**, (1895) 85; **15**, (1896) 174; **18**, (1899) 297; *Ber.* **28**, (1895) 3085 und 976 Ref.; *Ber.* **29**, (1896) 770 Ref.
L. Spiegel. *„Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbb."* *Braunschweig* 1903.
Mackenzie. *Chem. N.* **75**, (1897) 141. (Ueberblick.)

Entdeckt von Th. Curtius 1887. (*Ber.* **20**, (1887) 1632.)

I. *Darstellung von Hydrazinsalzen* — 1) 245 g Tri-Azoessigsäure (Bisdiazoessigsäure) (dargestellt nach Curtius u. Lang (*J. pr. Chem.* [2] **38**, (1888) 534)) werden mit 2 l W. und 300 g reiner, konz. H_2SO_4 in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles in Lsg. gegangen ist. Man überläßt die Fl. bei gelinder Wärme sich selbst, bis die lebhafte, anhaltende CO_2-Entw. beendet ist. Hierauf erhitzt man auf dem Wasserbad weiter, bis die Lsg. das Maximum der Entfärbung erreicht hat. Letztere ist nahezu vollständig. Nach dem Erkalten scheidet sich reines, schwer lösliches Hydrazinsulfat in farblosen Kristallen aus, das auf Glaswolle abgesaugt und dreimal mit kaltem W. gespült wird. Durch Eindampfen, bis eine zweite Kristallisation in der Wärme eben beginnt, erhält man eine weitere Menge farbloser, nahezu reiner Substanz, die abgesaugt und gewaschen wird wie die erste. Den Mutterlaugen wird weiter alles Hydrazin durch Schütteln mit Bittermandelöl als Benzalazin $(C_6H_5CH)_2N_2$ entzogen. Um aus dieser Verb. Hydrazinsalz zu erhalten, reinigt man sie zunächst durch zweimaliges Umkristallisieren aus möglichst wenig heißem, $90\,^0/_0$ igem A., bis sie den scharfen F. von 95° zeigt. Das Produkt kommt in eine geräumige Retorte, und wird mit etwas mehr verd. reiner H_2SO_4 oder Salzs. (1 : 5) versetzt, als nach der Gleichung $(C_6H_5CH)_2N_2 + 2H_2O + H_2SO_4$ (resp. 2HCl) $= 2C_6H_5CHO + N_2H_4 . H_2SO_4$ (resp. $N_2H_4 . 2HCl$) nötig ist. Dann wird Wasserdampf eingeleitet, bis kein Bittermandelöl mehr übergeht. Durch Eindampfen der in der Retorte zurückgebliebenen, farblosen Fl. erhält man ganz reines Hydrazinsalz. Curtius u. Jay (*J. pr. Chem.* **39**, (1889) 27; *D. R.-P.* 47600). —

2) Die aus 208 g Nitroguanidin durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (*Ann.* **270**, (1892) 23) erhaltene Lsg. von Amidoguanidinacetat wird auf 1200 ccm eingedampft, mit 500 ccm Lsg. von NaOH, enthaltend 260 g NaOH versetzt und in einem Kolben am Rückflußkühler 8—10 Stunden gekocht. Um das sonst eintretende heftige Stoßen zu vermeiden, bettet man den Kolben in Eisenfeile ein. Durch den Kühler entweicht ein Strom von NH_3 ohne eine Spur Hydrazin. Die erkaltete Fl. wird von dem ausgeschiedenen Na_2CO_3 abgegossen und mit 260 ccm konz. H_2SO_4 versetzt. Bereits in der Hitze fallen große Mengen von Hydrazinsulfat aus, noch mehr beim

Erkalten. Nach einmaligem Umkristallisieren ist das Salz rein. Ausbeute: bis 90% des Nitroguanidins. Die saure Mutterlauge, mit der ausgeschiedenen Soda und der Mutterlauge vom Umkristallisieren des Hydrazinsulfates versetzt, liefert mit Benzaldehyd noch eine reichliche Fällung von Benzalazin. Um dasselbe von einer geringen Menge (ca. 2 g) der Benzaldehydverbindung des Semikarbazids zu trennen, wird es noch feucht in kaltem Aether gelöst, der letztere Verb. als grauweißes Pulver zurückläßt. Das Benzalazin wird nach der unter 1 gegebenen Vorschrift auf Hydrazinsalz verarbeitet. J. THIELE (*Ann.* **270**, (1892) 31; *D. R.-P.* 59241). —

3) Frisch dargestelltes Stickoxydkaliumsulfit (RASCHIG (*Ann.* **241**, (1887) 230), vgl. Bd. II, 1, S. 72, wird in Eiswasser suspendiert und unter Kühlung allmählich mit etwas überschüssigem Natriumamalgam versetzt, bis eine Probe der Fl. FEHLING'sche Lsg. stark reduziert und nach dem Ansäuern und Erwärmen auf Zusatz von Benzaldehyd Benzalazin abscheidet. Ueber die Gewinnung von Hydrazinsalz aus Benzalazin s. unter 1. Verlauf der Reaktion:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{KSO_3}{KO}\rangle N \cdot NO + 6H = H_2N \cdot NH_2 + K_2SO_4 + H_2O.$$

P. DUDEN (*Ber.* **27**, (1894) 3498). —

4) Durch Einw. von salpetriger S. auf Hexamethylentetramin entstehen Dinitrosopentamethylentetramin und Trimethylentrinitrosamin. Durch Reduktion mit Zinkstaub, Eisenfeile, Aluminiumpulver, Magnesiumpulver oder Natriumamalgam in alkalischer, ammoniakalischer oder essigs. Lsg. lassen sich beide Verbb. leicht zu Amidokörpern reduzieren, die bei der Behandlung mit Mineralsäuren Hydrazin abspalten. Die Abscheidung des letzeren geschieht am besten als Benzalazin (siehe unter 1) oder als Sulfat. P. DUDEN (*D. R.-P.* 80466; *Patentblatt* **16**, (1894) 333). —

5) Aus sulfohydrazimethylendisulfonsaurem Baryum: 100 g 99%iges KCN werden grob zerstoßen in eine Kaliumbisulfitlsg. eingetragen, die durch Sättigen einer Lsg. von 150 g KOH in 600 ccm W. mit gasförmigem Schwefeldioxyd dargestellt ist. Nachdem man das KCN durch Umschütteln in Lsg. gebracht, erwärmt man auf dem Wasserbad, wobei die Fl. nach 30—40 Minuten alkalische Reaktion annimmt. Man säuert wieder vorsichtig mit Salzs. an, erwärmt wieder und wiederholt diese Behandlung, bis die Fl. sauer bleibt. (Dauer: 1½—2 Stunden.) Aus der erkalteten Lsg. wird durch konz. Salzs. schwerlösliches, primäres amidomethandisulfonsaures Kalium, $CHNH_2 \cdot SO_3K \cdot SO_3H$, gefällt und nach einigen Stunden abgesaugt. (Ausbeute 200—250 g). Je 23 g hiervon werden mit 34 ccm W. zu einem gleichmäßigen Brei angerührt, auf 15—16° abgekühlt und auf einmal mit 15 g einer 66%igen Kaliumnitritlsg. versetzt. Nun steigt die Temperatur langsam auf 40—50°, das Salz geht nach und nach in Lsg., und nach 10—15 Minuten ist eine orangegelbe, schwach moussierende Fl. entstanden, welche mit etwas Kalilauge alkalisch gemacht und abgekühlt zu einem orangegelben Kristallbrei von diazomethandisulfonsaurem Kalium, $(SO_3K)_2C\langle{}^{N}_{N}\|$, H_2O, erstarrt. Ausbeute ca. je 18 g. Zur Reinigung wird es aus 2 T. heißem W. unter Zusatz von etwas KOH umkristallisiert.

30 Teile von diesem Salz werden zerrieben und mit einer Lsg. von K_2SO_3 zu einem Brei angerührt, die durch Neutralisation von 45 Teilen einer aus Kalilauge 1:5 hergestellten Bisulfitlsg. mit 9—10 Teilen K_2CO_3 hergestellt ist. Durch gelindes Erwärmen wird die Entfärbung der Masse

beschleunigt, welche beim Erkalten zu einem Kuchen erstarrt, der abgesaugt, auf Ton gestrichen und aus wenig heißem alkalischen W. umkristallisiert wird. Man erhält so sulfohydrazimethylendisulfonsaures Kalium, $(SO_3K_2)C\langle{}^{NK}_{NSO_3K}$ (mit Doppelbindung zwischen den N), H_2O. Dasselbe wird in wenig W. gelöst und mit $BaCl_2$ in das Baryumsalz verwandelt, welches schwerlöslich ist und ausfällt. Den Nd. behandelt man in der Wärme mit Schwefelsäure: $BaSO_4$ fällt aus, SO_2 und CO_2 entweichen, und beim Erkalten der Lsg. kristallisiert in guter Ausbeute Hydrazinsulfat aus. H. v. PECHMANN u. PH. MAUCK (*Ber.* **28**, (1895) 2374; *D. R.-P.* 79885). —

6. 8 Tle. NaOH und 6 Tl. Harnstoff werden in einer geringen Menge W. gelöst. Man kühlt auf 5° ab und fügt soviel einer Lsg. von NaOCl (Temperatur: 5°) hinzu, als 7.5 Teilen des unterchlorigs. Salzes entspricht. Zum Reaktionsgemenge gibt man 15—20 Tle. Benzaldehyd, erwärmt auf 80—90° und leitet 10—15 Minuten Wasserdampf durch die Fl., um den überschüss. Benzaldehyd zu entfernen. Hierauf wird mit H_2SO_4 in geringem Ueberschuß neutralisiert und nach dem Abkühlen das Benzalazin abfiltriert. Daraus wird durch H_2SO_4 von 40° Bé. ($1^1/_4$ Mol. auf 1 Mol. Azin) $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ gewonnen. Ausbeute: 60% der Theorie. Phasen der Reaktion: 1. $NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + NaOCl = NH_2 \cdot C(ONa)NCl + H_2O$. — 2. $NH_2 \cdot C(ONa)NCl = NH_2 \cdot N: C(ONa)Cl$. — 3. $NH_2 \cdot N: C(ONa)Cl + NaOH = NH_2 \cdot NH \cdot COONa + NaCl$. — 4. $NH_2 \cdot NH \cdot COONa + H_2O = N_2H_4 + NaHCO_3$. — SCHESTAKOW (*J. russ. phys. Ges.* **37**, (1905) 1). —

7. *Sonstige Bildungsweisen*: a) Eine geringe Menge Hydrazin soll beim Ueberleiten von trocknem NH_3 in der Hitze über getrocknetes wie kristallwasserhaltiges $CuSO_4$ entstehen. HODGKINSON u. TRENCH (*Chem. N.* **66**, (1892) 223).

b) Aus Diazoessigester läßt sich auch unter Umgehung der Darst. von Bisdiazoessigester Hydrazinsalz gewinnen. Man reduziert die Verb. mit Zinkfeile, Zinkstaub oder besser mit Aluminiumfeile und verd. Alkalilauge (1 : 10 aqu.) und erhält, wenn man nach Beendigung der Reaktion, welche durch Erwärmen unterstützt wird und durch plötzliche Auflösung der Diazoverb. in der wss. Fl. charakterisiert ist, stark verdünnt, ansäuert und mit Benzaldehyd schüttelt, Benzalazin. Diese Methode ist aber bei weitem nicht so ergiebig wie diejenige der Darst. aus Bisdiazoessigsäure. Noch geringer ist die Ausbeute an Benzalazin, wenn man die Reduktion in essigs. Lsg. vornimmt. CURTIUS u. JAY (*J. prakt. Chem.* [2] **39**, (1889) 31).

c) Aus Methylendiisonitramin bildet sich Hydrazin bei Reduktion mit Natriumamalgam in der Kälte. W. TRAUBE (*Ber.* **27**, (1894) 3292).

d) Aus dem Reduktionsprodukt von Nitrosoparaldimin, dem Aminoparaldimin, entsteht beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Hydrazinsulfat, jedoch in schlechter Ausbeute. CURTIUS u. JAY (*Ber.* **23**, (1890) 740).

e) Beim Erhitzen der Additionsprodukte des Diazoessigesters mit Fumarsäure- oder Zimmtsäureester in Ggw. von Mineralsäuren bilden sich ebenfalls Hydrazinsalze. BUCHNER (*Ber.* **21**, (1888) 2637).

f) Ueber die Bildung aus Diazoessigester durch Reduktion mit $FeSO_4$ und NaOH siehe CURTIUS u. JAY (*Ber.* **27**, (1894) 775).

g) Wenn man eine saure Lsg. von untersalpetriger S. mit $NaHSO_3$ behandelt, im Vakuum eindampft und mit Zinkstaub und Eisessig unter Kühlung reduziert, entsteht Hydrazinsalz. v. BRACKEL (*Ber.* **33** (1900) 2115).

II. *Darstellung von freiem Hydrazin.* — 1. Durch Einw. von Natriummethylat auf Hydrazinchlorhydrat: Man erhitzt die absolut alkoh. Lsg. von N_2H_4.HCl (1 Mol.) und $NaOCH_3$ (1 Mol.) am Rückflußkühler und fraktioniert das erhaltene Prod. unter vermindertem Druck, wobei sich Fraktionen von 34—82, 6% N_2H_4 erhalten lassen. In einer Kältemischung aus Eis und NaCl. scheiden sich Kristalle (F. = —4°) ab mit 92% N_2H_4. — 2. Durch Entwässern von Hydrazinhydrat (siehe unten) mittels BaO: Man fügt Hydrazinhydrat in Portionen von 5 ccm unter Kühlung (wegen spontaner

Erwärmung) zu überschüssigem BaO und destilliert das Hydrazin ab, wobei Glasgefäße in Anwendung kommen dürfen, jedoch die Berührung der siedenden Base mit Gummistopfen vermieden werden muß. Man bewahrt die Substanz in zugeschmolzenen Glasröhrchen auf, aus denen vor dem Hineinbringen der Fl. die Luft durch H verdrängt wird. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **13**, (1894) 433; **15**, (1896) 174).

III. *Eigenschaften des freien Hydrazins.* — An der Luft stark rauchende Fl., die wenig ähnlich dem NH_3 riecht. $Kp_{71} = 56^0$; $Kp_{761.5} = 113.5^0$; $Kp_{1490} = 134.6^0$. Erstarrt bei 0^0 und schmilzt bei $+1.4^0$; zeigt leicht Ueberschmelzung. Krit. Druck 145 Atm.; krit. Temperatur 380 ^{0}. — $D^{15}_{15} = 1.014$; $D^{23}_{15} = 1.008$. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **15**, (1896) 174). — $D^{22.3}_4 = 1.0065$; $D^{0.2}_4 = 1.0256$; $D^0_4 = 1.0258$ BRÜHL (*Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 373).

Molekularrefraktion (nach der Formel $\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)}\frac{P}{d^t_4}$) $M_{na} = 8.867$; Moleculardispersion $M_\gamma - M_\alpha = 0.266$. BRÜHL (*Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 373).

Bildungswärme $N_2 + H_4 + aq. = N_2H_4$ (gelöst) -9.5 Kal. Hydrazin ist somit eine endotherme Verb. Bei der Umwandlung in NH_3 werden 51.5 Kal. frei; deshalb ist die umgekehrte Rk. nicht möglich. BERTHELOT u. MATIGNON (*Compt. rend.* **113** (1891) 672).

Nicht explosiv; sehr beständig. Zersetzt sich erst oberhalb 350^0 nach: $3N_2H_4 = N_2 + 4NH_3$. Brennbar mit violetter Flamme.

Wird von Sauerstoff langsam angegriffen unter B. von Stickstoff. Löst Schwefel unter beträchtlicher Wärmeentw. zu einer braunroten Fl., dem Ammoniumsulfid ähnlich riechend. Auf Wasserzusatz scheidet sich S aus.

Na gibt mit freiem Hydrazin unter H-Entw. ein weißes Pulver. Weißer Phosphor liefert eine seltsame, schwarze Substanz. Auch Phosgen, CO_2, SO_2, N_2O reagieren mit der Base. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **18**, (1899) 297). In Chloratmosphäre entzündet es sich, mit Br und J entstehen die entsprechenden Wasserstoffsäuren. LOBRY DE BRUYN.

Mischbar mit W., Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol; dagegen nicht oder nur wenig l. in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln.

Hydrazin löst verschiedene Salze auf. 100 Teile Hydrazin lösen bei $12.5-13^0$

NaCl	KCl	KBr	KJ	$NaNO_3$	KNO_3	$Ba(NO_3)_2$
12.2	8.5	56.4	135.7	26.6	21.7	81.1

Mit NaCl scheint sich das Hydrazin zu verbinden. Aus NH_4Cl entwickelt es in der Wärme NH_3; in der Kälte bleibt diese Entw. stehen und es tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Mit $Pb(NO_3)_2$ entsteht beim Erwärmen eine Verb.

IV. *Darstellung des Hydrazinhydrats.* N_2H_4,H_2O. — 1. Durch Erhitzen des Sulfates mit Kalilauge in einem silbernen, zur Vermeidung des Ueberspritzens mit einem U-förmigen Ableitungsrohr versehenen Apparat, und darauffolgendes Fraktionieren. CURTIUS u. SCHULZ (*J. pr. Chem.* [2] **42**, (1890) 521). — Der kostspielige silberne Apparat läßt sich nach LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **14**, (1895) 85) bei Anwendung des folgenden Verfahrens ersparen: Hydrazinsulfat (oder das daraus mit $BaBr_2$ gewonnene Bromid) wird in konz. Lsg. mit der berechneten Menge höchst konz. KOH-Lsg. versetzt. Zur Lsg. fügt man das gleiche Volumen A., saugt von abgeschiedenen K_2SO_4 (bzw. KBr) ab und destilliert bis die Temperatur auf 108^0 steigt. Den Rückstand läßt man erkalten, saugt das neuerdings abgeschiedene K_2SO_4 wieder ab und destilliert nun bis 118^0 bei ge-

wöhnlichem Druck, dann bei 121—122 mm. Die ersten Fraktionen enthalten 15—52% Hydrazinhydrat, die bei vermindertem Druck zwischen 72 und 74° übergehenden 77—97.5%. Diese letzteren werden mit einer zur Bindung des W. hinreichenden Menge BaO versetzt, wobei starke Erhitzung eintritt. Die abgekühlte Fl. wird mit etwa dem gleichen Vol. abs. A. gemischt, filtriert und bei 125—121 mm Druck fraktioniert. Bei etwa 73° destilliert Hydrazinhydrat (99.7%ig) über, frei von SiO_2. Ausbeute allerdings gering. — 2. Ein für die meisten Zwecke (präparative Arbeiten) hinreichend reines Präparat erhält man bequem nach folgender Vorschrift des Münchener Universitätslaboratoriums: Man mischt in einer Kupferretorte gleiche Gewichtsmengen (z. B. je 100 g) Hydrazinsulfat und trockenes pulverförmiges KOH (Handelsprodukt), fügt dazu etwa 5 ccm Wasser, verschließt dann den Apparat rasch und destilliert unter Anwendung eines gut funktionierenden Kühlers (aus Glas) das entstehende Hydrazinhydrat langsam ab. Die Rk. verläuft anfangs infolge der frei werdenden Wärme von selbst, muß aber später durch Erhitzen mit einem guten Bunsenbrenner zu Ende geführt werden. Das wss. Destillat wird bei gewöhnlichem Druck wiederholt fraktioniert. Der zwischen 117 und 119° übergehende Teil (bei Anwendung von 100 g Hydrazinsulfat ca. 10 g) ist fast ganz reines Hydrazinhydrat, durch wenig Kieselsäure verunreinigt. Aus den Vorläufen lassen sich durch Zusatz von H_2SO_4 nennenswerte Mengen Hydrazinsulfat zurückgewinnen.

V. *Eigenschaften des Hydrazinhydrats.* — Stark lichtbrechende, etwas schwer bewegliche Fl., an der Luft rauchend; besitzt schwachen, eigentümlichen, nicht an NH_3 erinnernden Geruch, laugenartigen Geschmack, stark alkalische Rk. — $Kp_{739.5} = 118.5°$; $Kp_{26} = 47°$. Erstarrt bei starker Kühlung zu einer blättrig kristallinischen Masse, die schon unter —40° wieder schmilzt. $D^{21} = 1.03$ bis 1.0305.

Nach Curtius u. Schulz (*J. prakt. Chem.* [2] 42, (1890) 521) ergeben die Molekulargewichtsbest. (nach Hofmann im Vakuum bei 100°, nach V. Meyer im Anilin-, Diphenylamin- und Schwefeldampf, nach Raoult in wss. Lsg. ausgeführt) folgendes: Bei 100° im Vakuum findet man den Wert 50, entsprechend der Formel N_2H_4,H_2O. Bei 170° ist die Verb. vollständig in N_2H_4 und H_2O zerfallen. Oberhalb 170° nimmt die Molekulargröße wieder zu, d. h. die Dissoziation wird verringert. — Die wssr. Lsg. enthält das Dihydrat $N_2H_4,2H_2O$. — Dagegen fand Scott (*Proc. Chem. Soc.* 20, (1904) 84; *J. Chem. Soc.* (*London*) 85, (1904) 913) bei 98.8° die D. = 15.8 statt 25, wie die Formel N_2H_4,H_2O verlangt. Bei 138° ist die Dissoziation in N_2H_4 und H_2O vollständig, bei höherer Temperatur tritt nicht unbeträchtliche Zers. in N,NH_3 und H_2O ein.

Mischbar mit W. und mit A., dagegen nicht mit Aether, Chloroform und Benzin. Hygroskopisch; zieht CO_2 aus der Luft an.

Wird bei stundenlangem Kochen nicht zersetzt; oxydiert sich aber an der Luft unter Entw. von Stickstoff. — Bildet mit Schwefel unter Entweichen von N eine braunrote, ein Sulfid enthaltende Lsg., aus welcher durch Wasserzusatz Schwefel ausgeschieden wird. Eine 23%ige wss. Lsg. mit Schwefel gekocht entwickelt H_2S. — Phosphor löst sich langsam in Hydrazinhydrat, dasselbe gelb, rot, endlich braunviolett färbend; dabei tritt schwacher Geruch nach Phosphorwasserstoff auf. Aus der Lsg. fällt W. braune Flocken, vielleicht festen Phosphorwasserstoff. — Metallisches Na entwickelt unter Erwärmung aus Hydrazinhydrat H und NH_3, beim Abkühlen setzt die Fl. einen kristallinischen, in W. und A. löslichen Körper

ab, vielleicht N_2H_5ONa. Die wss. Lsg. desselben gibt die Hydrazin-Rkk. — Hydrazinhydrat löst eine Anzahl Salze auf, z. B. KBr, KJ, KCN, $(NH_4)_2SO_4$, $Ba(NO_3)_2$, $MgSO_4$ usw. Greift in der Siedehitze Glas stark an und zerstört Kork- und Gummistopfen.

Hydrazin ist eine zweisäurige Base, die auf Grund der Neutralisationswärme nach BERTHELOT u. MATIGNON (*Compt. rend.* **113**, (1891) 672) schwächer ist als NH_3 und NH_2OH. — In wss. Lsg. wird es bei Ggw. von Platin katalysiert nach: $2N_2H_4 = 2NH_3 + N_2 + H_2$. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von NaOH erfolgt die Zers. nach: $3N_2H_4 = 2NH_3 + 2N_2 + 3H_2$, in der wss. Lösung des Sulfats dagegen folgendermaßen: $3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2$. TANATAR (*Z. physik. Chem.* **41**, (1902) 37). Siehe auch PURGOTTI u. ZANICHELLI (*Gaz. chim.* **34**, I. (1904) 57). — Läßt man durch verd. wss. Lsg. von Hydrazinsulfat, in welcher Platinschwarz suspendiert ist, einen Sauerstoffstrom streichen, so findet im Verlauf von 1 bis 2 Stunden folgende Rk. statt: $4N_2H_4,H_2SO_4 + 5O = 3N_2 + 5H_2O + (NH_4)_2SO_4 + 3H_2SO_4$. SABANEJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 375). — Jodlsg. wirkt in Ggw. von $NaHCO_3$ oder $KHCO_3$ auf die Base (und die Salze) nach: $N_2H_4 + 2J_2 = N_2 = 4HJ$.

Hydrazin ist sowohl als Base wie in Form von Salzen ein außerordentlich wirksames Reduktionsmittel: FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalische Ag-Lsg. geben schon in der Kälte Ndd. der Metalle. Neutrales $CuSO_4$ gibt einen dichten, roten Nd. CURTIUS (*Ber.* **20**, (1887) 1632). Aus Platinichlorid wird in neutraler Lsg. Platin gefällt; in saurer Lsg. bildet sich Platochlorid. Mercurichlorid gibt zuerst eine Doppelverb., dann einen Nd. von Metall. $FeCl_3$ wird zu $FeCl_2$. — Auch Molybdäns. wird reduziert. Goldchlorid gibt metallisches Au. Chromate, Manganate und Permanganate geben mit Hydrazinhydrat $Cr(OH)_3$ bzw. Mangandioxydhydrat, $\overset{II}{Mn}$-, Mg-, Al-, $\overset{III}{Cr}$-Salze die entsprechenden Hydroxyde. — Mit festem CrO_3 wie mit HgO reagiert ein Tropfen Hydrazinhydrat explosionsartig. — Mit nitrosen Gasen, $AgNO_2$,NCl_3,H_2O_2 entsteht Stickstoffwasserstoffs. (siehe dort). Alkalische Hypochloritlsg. gibt reichliche N-Entw. DE CONINCK (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1042).

Für die Konstitution des Hydrazinhydrats kommen die beiden Formeln $\overset{III}{NH_2} - \overset{V}{NH_3} - OH$ und $\begin{matrix} NH_3 \diagdown \\ | \quad\quad O \\ NH_3 \diagup \end{matrix}$ in Betracht. Siehe darüber BRÜHL (*Ber.* **30**, (1897) 162); SPIEGEL („*Der Stickstoff*", S. 569); BACH (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 241).

VI. *Salze des Hydrazins.* — Man kennt hauptsächlich 2 Reihen: In der einen fungiert Hydrazin als zweisäurige Base. Es tritt dabei das zweiwertige Radikal $\begin{matrix} \overset{V}{NH_3}- \\ |^{V} \\ NH_3- \end{matrix}$ an Stelle des Wasserstoffs in die Säuren ein. In der anderen Reihe tritt Hydrazin als einsäurige Base auf. Nach Analogie mit den Ammoniumsalzen ist dabei das Radikal $\begin{matrix} \overset{III}{NH_2} \\ |^{V} \\ NH_3- \end{matrix}$ mit einem Säurerest verbunden (SPIEGEL, „*Der Stickstoff*" S. 573). Die Salze der letzteren Reihe sind die normalen. — Nach BACH (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 241) ist Hydrazindichlorhydrat in wss. Lsg. in das Monochlorhydrat und HCl gespalten. Die Salze mit 2 Aeq. Säure sind in W. leicht l., sehr schwer

in A.; die Salze mit 1 Aeq. Säure sind in W. wie in w. A. leicht löslich. In Aether und Benzol sind beide Gruppen von Salzen unlöslich. Die Salze mit zwei Aeq. S. gehen leicht in solche mit 1 Aeq. über.

Außerdem beobachtete CURTIUS u. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* [2] **42** (1890) 521) eine Verb. $(N_2H_4)_3(HJ)_2$ (Trihydrazindijodhydrat).

Aehnlich den Ammoniumsalzen geben Hydrazinsalze mehrere Reihen von Doppelsalzen. Es existieren Verbindungen vom Typus $(N_2H_5)_2SO_4,\overset{II}{R}SO_4$ (R = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Zn). Auch wurden Doppelsalze beobachtet, welche den Doppelverbb. von NH_4Cl mit den Chloriden zweiwertiger Elemente entsprechen. Hydrazinalaune kennt man dagegen nicht.

VII. *Physiologische Wirkung.* — Für die verschiedenartigsten Organismen (besonders Bakterien) ist Hydrazin ein starkes Gift. O. LOEW (*Ber.* **23**, (1890) 3203).

VIII. *Analytisches.* — *Qualitativer Nachweis*: Bildet mit Benzaldehyd in saurer und alkalischer Lsg. jeder Konzentration Flocken von Benzalazin. Reduziert im Gegensatz zu Hydroxylamin Goldchlorid in saurer Lsg. In starker Verdünnung entsteht aus N_2H_4,H_2SO_4 mit Kupfersulfat ein blauer, schwer l. Nd. $CuSO_4,N_2H_4,H_2SO_4$. — *Quantitative Bestimmung*: Durch Titration mit Jod, ev. bei Ggw. von $NaHCO_3$. CURTIUS u. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 521); STOLLÉ (*J. prakt. Chem.* [2] **66**, (1902) 332). — Durch Titration mit $KMnO_4$ in 6—12%iger, schwefels. Lsg. PETERSEN (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 1). — Durch Messung des Stickstoffs, den eine FEHLING'sche Lsg. nach der Gleichung $N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O$ in Freiheit setzt. PETERSEN (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 1; *Ber.* **26**, (1893) 1019 Ref.). Statt FEHLING'scher Lsg. läßt sich auch schwefels. Vanadinsäure-Lsg. verwenden. A. HOFMANN u. KÜSPERT (*Ber.* **31**, (1898) 64). — Durch Best. der Menge des aus KJO_3 entsprechend der Gleichung $15N_2H_4,H_2SO_4 + 12KJO_3 = 15N_2 + 36H_2O + 6K_2SO_4 + 9H_2SO_4 + 12J$ ausgeschiedenen Jods. RIMINI (*Gaz. chim.* **29**, (1899) I, 265). — Man kocht in einem SCHULTZE-TIEMANN'schen App. Hydrazinsalz mit $HgCl_2$-Lsg., die mit Salzsäure angesäuert ist und bringt nach völliger Vertreibung der Luft etwas konz. Alkali in den App. Dann wird das gesamte Hydrazin nach der Gleichung $N_2H_4,H_2SO_4 + 6KOH + 2HgCl_2 = K_2SO_4 + 4KCl + 2Hg + N_2 + 6H_2O$ zersetzt. Die Menge des entw. N wird gemessen. RIMINI (*Atti (Roma)* [5] **12**, II. (1903) 376; *Gaz. chim.* **34**, I. (1904) 224). — Die Base läßt sich mit allen gebräuchlichen Indikatoren titrieren, Phenolphtaleïn ausgenommen. SCHULZ (*C.-B.* **1891**, I, 404).

IX. *Stickstoffwasserstoffsaures Hydrazin, Stickstoffdiammonium*, N_2H_4,HN_3. — Entsteht beim Behandeln von NH_4N_3 mit 1 Mol. Hydrazinhydrat, oder durch Neutralisieren von HN_3 mit Hydrazinhydrat. — Kristallisiert in zollgroßen, derben, glasglänzenden, anisotropen Prismen, welche gegen 50° schmelzen, an der Luft nach kurzer Zeit zerfließen und sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, noch leichter mit W.- oder A.-Dämpfen verflüchtigen. Swl. in sd. A., aus welchem die Verb. in glänzenden Blättern kristallisiert. Die Kristalle brennen, wenn man sie in geeigneter Weise entzündet, mit rauchender, wenig gelb gefärbter Flamme ruhig ab, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Bei schnellem Erhitzen an der Luft, Berühren mit einem weißglühenden Draht oder bei Entzündung mittels Knallsalzen tritt furchtbare Explosion ein. Selbst im feuchten, zerflossenen Zustand bleiben die explosiven Eigenschaften im wesentlichen erhalten.

Wenn man sehr konz. HN_3 mit Hydrazinhydrat bis zur Bläuung von Lackmus versetzt und die Lsg. über Kali oder H_2SO_4 eindunsten läßt, erhält man nicht, wie zu erwarten wäre, die Verb. $N_2H_4,2HN_3$, sondern das Salz mit 1 Aeq. Säure. Th. CURTIUS (*Ber.* **24**, (1891) 3341).

D. Ammoniak, NH_3.

C. L. BERTHOLLET. *Crell. Ann.* **1791**, 2, 169.

AM. BERTHOLLET. *N. Gehl.* **7**, 184; *Gilb.* **30**, (1808) 378.

THÉNARD. *Schw.* **7**, 299; *Gilb.* **46**, (1814) 267.

H. DAVY. *N. Gehl.* **7**, 632; *Gilb.* **31**, (1809) 161; *Schw.* **1**, 302 u. 324; **3**, 334; *Gilb.* **35**, (1810) 151; **36**, (1810) 180; **37**, (1811) 35; *N. Gehl.* **9**, 507; *Gilb.* **33**, (1809) 246; *Schw.* **4**, 209; *Gilb.* **37**, (1811) 155.

W. Henry. *Phil. Transact.* **1809**, 2, 429; *Gilb.* **36**, (1810) 291.
Berzelius. *Gilb.* **36**, (1810) 198; **37**, (1811) 210; **38**, (1811) 176; **46**, (1814) 131.
Bischof. *Schw.* **42**, 257; **45**, 204.
Faraday. *Quart. J. of Sc.* **19**, 16; *Ann.* (*Pogg.*) **3**, (1825) 455; *Schw.* **44**, 341; *Kastn. Arch.* **5**, 442; *N. Tr.* **11**, 1, 64.
Bineau. *Ann. Chim. Phys.* [2] **67**, (1838) 325; **75**, 251; *J. prakt. Chem.* **15**, (1838) 257; **19**, (1840) 6.
Ch. A. Seely. *Chem. N.* **23**, (1871) 169.
Wachsmuth. *Arch. Pharm.* [3] **8**, (1876) 510.
W. Ramsay. *J. Chem. Soc.* (*London*) **45**, (1884) 88.
Bleekrode. *Proc. R. S.* **37**, (1884) 339.
Dewar. *Phil. Mag.* [5] **18**, (1884) 210.
Vincent u. Chappuis. *Compt. rend.* **103**, (1886) 379.
Isambert. *Compt. rend.* **105**, (1887) 375.
Frenzel. *Z. Elektrochemie* **6**, 477, 485; *Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 319.
L. Spiegel. *Der Stickstoff u. seine wichtigsten Verbb.* 1903.

Flüchtiges Alkali, flüchtiges Laugensalz, Ammoniacum; als Gas: Ammoniakgas, alkalische Luft, Kane's Amidwasserstoff, Hydramid oder Amidide d'hydrogène. (S. auch unter Ammonium.)

I. *Vorkommen.* — a) *In der atmosphärischen Luft* als Bikarbonat, Nitrit und Nitrat, nach Chevallier (*J. Pharm. Chim.* **20**, 655) in der Luft von Paris auch als Ammoniumsulfid und Ammoniumacetat. Dieses Vorkommen ist teils auf elektrische Wirkungen in der Atmosphäre, teils auf Zersetzung organischer Substanzen auf der Erdoberfläche zurückzuführen. Schon Scheele (*Opusc.* 2, 373) beobachtete die Bildung von Ammoniumsalzen an der Mündung von Säureflaschen, die im Zimmer aufbewahrt waren. Saussure (*A. Gehl.* **4**, 691) sah Aluminiumsulfat an freier Luft in Ammoniakalaun, Collard de Martigny (*J. Chim. méd.* **3**, 516) verdünnte Schwefelsäure, auf einem Dache zu Paris der Luft dargeboten, in Ammoniumsulfat übergehen. Den Gehalt von einer Million Gewichtst. Luft an NH_3 bestimmten Gräger (*Arch. Pharm.* [2] **44**, 35; *Ann.* **56**, (1845) 208) zu 0.333 Tl. an regnerischen Maitagen zu Mühlhausen; Fresenius (*J. prakt. Chem.* **46**, (1849) 100; *J. B.* **1849**, 258) zu 0.098 bei Tage, 0.169 bei Nacht im August und September zu Wiesbaden; Horsford (*Ann.* **74**, (1850) (243; *J. B.* **1850**, 290) fand zu Boston 1.2 bis 47.6 T. NH_3, am meisten im Juli, am wenigsten im Dezember, nicht weniger an der Küste als inmitten der Stadt. Die Luft zu Caen enthielt 3,5 T., nach späteren Versuchen nur 0.5 T. NH_3, Pierre (*Compt. rend.* **34**, (1852) 878; **36**, (1853) 694; *J. B.* **1852**, 356; **1853**, 333), die zu Paris 1849 und 1850 von 16.52 bis 31.71 T. G. Ville (*Compt. rend.* **35**, (1852) 464; *J. B.* **1852**, 356). Ebenfalls in einer Million Gewichtst. Luft fand H. T. Brown (*Proc. R. S.* **18**, (1870) 286; *C.-B.* **1870**, 341) im Herbst zu Burton on Trent 1.44 bis 3.09 T., auf dem Lande im Dezember und Februar 1.80 bis 2.15 T. NH_3. Truchot (*Compt. rend.* **77**, (1873) 1159) bestimmte den NH_3-Gehalt der Luft in verschiedenen Höhen. In Clérmont-Ferrand (395 m) fand er 1.12 mg, auf dem Puy de Dôme (1446 m) 3.18 mg, auf dem Pic de Sancy (1884 m) 2.55 mg in 1 cbm Luft. — A. Lévy (*Annuaires de Montsouris*) fand als Mittel während der Jahre 1887 bis 1895 2.0 mg in 100 cbm Luft zu Montsouris und einen etwas höheren Gehalt im Innern von Paris. — A. Smith (*On air and rain*) fand zu Innelan 40 T., zu London 50 T., zu Glasgow 60 T., zu Manchester 100 T. NH_3 auf 1000000 T. Luft, in der Nähe eines Düngerhaufens sogar 260 T. — Vgl. ferner Kemp (*J. B.* **1847** u. **1848**, 392); Bineau (*Ann. Chim. Phys.* [3] **42**, (1854) 462); Wanklyn (*Chem. N.* **25**, (1872) 251); Bechi (*Ber.* **6**, (1873) 1203); A. Schlösing (*Compt. rend.* **80**, (1875) 175; **81**, (1875) 81, 1252); Muntz u. Aubin (*Compt. rend.* **95**, (1882) 788); Muntz u. Marcano (*Compt. rend.* **113**, (1891) 779).

b) *In den meteorischen Niederschlägen.* — Hauptsächlich als Karbonat, zum geringen Teil als Nitrit. Schöyen (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 330; *J. B.* **1863**, 169). Schon Zimmermann (*Kastn. Arch.* **1**, (1824) 257) und Brandes (*Schw.* **48**, 153) fanden im abgedampften Regenwasser NH_3, Liebig (*Organ. Chem. Braunschweig* **1840**, 70 u. 836) erkannte es als konstanten Bestandteil der atmosphärischen Niederschläge. Regenwasser zu Liebfrauenberg im Elsaß enthielt im Mittel von 47 Versuchen im Liter 0.79 mg Ammoniak, Boussignault (*Ann. Chim. Phys.* [3] **39** (1853) 257; **40**, (1854) 129); Regenwasser zu Möckern 0.3 bis 4.0 mg,, W. Wolf u. Knop (W. Knop, *Kreislauf des Stoffes* 2.76; *Leipzig* 1868), Nebelwasser 2.56 bis 7.21 mg; einmal 138 mg, Tauwasser 1.02 bis 6.20 mg. Boussignault, 2.0 mg, Knop u. Wolf; auch Schnee, Gletschereis, Hagel enthalten Ammoniak. Lawes u. Gilbert (*J. Roy. Agr. Soc. Eng.* **1881** u. **1882**) fanden zu Rothamsted als mittleren Gehalt des Regenwassers 0.89 mg NH_3 im Liter. — Frankland fand im Liter Regenwasser 0.45 mg NH_3 (*J. Roy. Agr. Soc. Eng.* 1881). — Lawes, Gilbert u. Warington (*New determination of ammonia in the rainwater*, 1883) geben 0.35 mg NH_3 im Liter als Mittelwert an. — Angus Smith (*De l'air et de la pluie,* 1872) bestimmte den NH_3-Gehalt im Liter Regenwasser in England auf dem Lande zu 0.97 mg, in Städten zu 5.14 mg; in Schottland auf dem Lande zu 0.53 mg, in Städten zu 3.81 mg. — Nach Muntz u. Marcano (*Compt. rend.* **113**, (1891) 779; *Ber.* **25**, (1892) 4 Ref.) enthielt in Caracas (Venezuela) durchschnittlich 1 l Regenwasser 1.55 mg NH_3,

nach A. Levy (*Annuaires de Montsouris*) zu Montsouris 2.20 mg. Vgl. ferner Warington (*J. Chem. Soc.* (*London*) 51, (1887) 118); E. Bechi (*Ber.* **6**, (1873) 1203); A. Levi (*Compt. rend.* **91**, (1880) 94; **113**, (1891) 804); Harrison u. Williams (*J. Americ. Chem. Soc.* **19**, (1897) 1); Houzeau (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1717).

Während Brunnenwasser häufig kein oder nur sehr wenig NH_3 enthält, findet sich diese Verb. ständig im Fluß- und Meerwasser. Nach Boussignault (*Ann. Chim. Phys.* [3] **39**, (1853) 257 und **40**, (1854) 129) ist der durchschnittliche NH_3-Gehalt von Flußwasser im Liter 0.016 bis 4.9 %, nach Knop u. Wolf (*Kreislauf des Stoffes, Leipzig* 1868) 0.7—2.35 mg. Das W. des Kanals bei Dieppe enthält 2.0 mg (Boussingnault), bei Fécamp 0.57 mg (E. Marchand), das des adriatischen Meeres bei Spalato 13.8 mg, Vierthaler (*Wien. Akad. Ber.* **56**, (1867), [2] 479; *J. B.* **1867**, 1032), das des irländischen Meeres 1.1 mg, Thorpe u. Morton (*Ann.* **158**, (1871) 122), das Meerwasser bei Palavas bei Montpellier 0.16 bis 1.22 mg, Audoynaud (*Compt. rend.* **81**, (1875) 619), das Wasser des Golfes von Bengalen 0.13 mg, der Küste von Cochinchina 0.36 mg, der französischen Mittelmeerküste 0.22 mg im Liter, L. Dieulafait (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1470). Vgl. ferner W. Knop (*Kreislauf des Stoffes*); A. Houzeau (*Compt. rend.* **83**, (1876) 525; **96**, (1883) 259); L. Studdert (*American Chemist* **6**, (1876) 431); Terreil (*Compt. rend.* **62**, (1866) 1329); Bouis (*Compt. rend.* **42**, (1856) 1269).

In Mineralwässern findet sich an HCl und andere Säuren gebundenes NH_3; in der Salzsole von Cheltenham und Gloucester von Murray (*Phil. Mag. Ann.* **6**, 284), im Eisenwasser von Passy und Chaudes Aigues von Chevallier (*J. Chim. méd.* **10**, 33), in den Wassern von Vergèze von Béchamp (*Compt. rend.* **63**, (1866) 559), in den bituminösen Wassern zu Clermont von Parmentier (*Compt. rend.* **121**, (1895) 644), und in vielen anderen Mineralwassern nachgewiesen und bestimmt.

c) *Im Boden.* — Als Salmiak und Ammoniumsulfat in der Nähe von Vulkanen, von Steinkohlenlagern, welche sich entzündet hatten [brennender Berg bei Duttweiler, Glaser (*Kastn. Arch.* **14**, 69), bei Cransac, Blondeau (*Compt. rend.* **29**, (1849) 405; *J. B.* **1849**, 793)], in dieser Form und als freies NH_3 in den Dämpfen der Borsäurefumarolen am Monte Cerboli in Toscana. Der Salmiak der Vulkane findet sich [am Hekla, Bunsen (*Ann.* **62**, (1847) 8; **65**, (1848) 70; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1253), am Vesuv (Scacchi (*Ann. min.* [4] **17**, 323; *J. B.* **1850**, 770), Ranieri (*Ann.* **104**, (1857) 338; *J. B.* **1857**, 717)] vorzugsweise da, wo der Lavastrom Wiesenland überflutete und ist aus dem Stickstoff der Vegetation, in anderen Fällen dadurch erzeugt, daß von saurem Wasser durchtränkte Tuffmassen aus der Luft NH_3 absorbiert haben. Bunsen. Siehe dagegen S. v. Waltershausen (*Phys.-geogr. Skizze von Island, Göttingen* **1847**, 115), Ch. St.-Claire Deville (*Bull. géol.* [2] **14**, 263; *J. B.* **1857**, 717), Daubeny (*Phil. Mag.* [4] **5**, (1853) 223; *J. B.* **1858**, 789), A. Gautier (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **25**, (1901) 404), welche vulkanische Bildung von NH_4Cl entweder aus HCl,N und H, oder aus Stickstoffmetallen annehmen. Die von freien Säuren durchtränkten Schlacken am Gipfel und Krater des Vesuv sind ammoniakhaltig. Palmieri (*Compt. rend.* **64**, (1867) 668; *J. B.* **1867**, 1032). — Das Wasser der Borsäurelagunen scheidet beim Einengen Ammonium-Magnesiumsulfat aus, C. Schmidt (*Ann.* **98**, (1856) 273), O. Popp (*Ann. Suppl.* **8**, (1872) 1); Ammoniumsulfatoborat, sowie ammoniakhaltige Borsäure finden sich am Rande der Borsäurefumarolen. Hier könnte das NH_3 aus Stickstoffbor gebildet sein. H. Sainte-Claire Deville u. Wöhler (*Ann.* **105**, (1858) 71), Popp (*Ann. Suppl.* **8**, (1872) 5). — Steinsalz von Hall in Tyrol, Kochsalz von Rosenheim, Friedrichshall, Orb, Kissingen und Dürkheim ist salmiakhaltig. A. Vogel (*J. prakt. Chem.* **2**, (1834) 290). — Ammoniakalaun findet sich bei Tschermig in Böhmen. — Ammoniumbikarbonat, NH_4NaHPO_4 und andere Ammoniumsalze finden sich als Zersetzungsprodukte des Guanos, $MgNH_4PO_4$ in vormals mit Harn getränktem Boden. Berthelot u. André (*Compt. rend.* **112**, (1891) 189) führen den Ammoniakgehalt des Bodens auf den Zerfall amidartiger Körper (auch Eiweißstoffe) zurück.

In den Eisenerzen, im Dolomit, in Thonen, Ackererden und anderen porösen Körpern, falls dieselben Gelegenheit hatten, Ammoniakverbindungen aus Luft oder Wasser aufzunehmen. Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* **24**, (1823) 99); Chevallier (ibidem **34**, (1827) 109); Boussingault (ibidem **43**, (1830) 334); Bouis (ibidem **35**, (1827) 333; Faraday (*Quart. Journ. of Science* **19**, 16; *Schweigg. Journ.* **44**, 341; *Kastners. Arch.* **5**, 442; *N. Journ. Pharm.* **11**, 1, 64); W. Knop (*Chem. Centralbl.* **1860**, 257 und *Kreislauf des Stoffes* **1**, 115 und **2**, 82, *Leipzig* 1868); Ad. Mayer (*Agrikulturchemie* **2**, 77, *Heidelberg* 1871); Dieulafait (*Compt. rend.* **96**, (1883) 70); Austin (*Ann. Chim.* **2**, (1798) 260), Chevallier (*Ann. Chim. Phys.* **34**, (1827) 109), Berzelius (*Berzel. J. B.* **8**, 115) nahmen Bildung von NH_3 beim Rosten des Eisens an [s. auch Chevreul (*Compt. rend.* **70**, (1870) 455; *J. B.* **1870**, 197)], Reiset (*Compt. rend.* **15**, (1842) 134 u. 162), Bildung von Cyan und sekundäre Bildung von NH_3 aus dem von der Kohle absorbierten Stickstoff beim Erhitzen von Zucker mit Natronkalk. Faraday's *Versuche* (*Quart. J. of Sc.* **19**, 16; *Liebig's Chem.* a. a. O.). — Eisenrost, Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* **24**, (1823) 99), Eisenerze, Chevallier (*das.* **34**, (1827) 109), Bousingault (*das.* **43**, (1830) 334), die meisten Thone, Bouis (*das.* **35**, (1827) 333) enthalten NH_3. Wird weißer Thon, nach dem Rotglühen acht Tage der Luft ausgesetzt, so gibt er beim Erhitzen viel NH_3, nicht wenn er in einem verschlossenen Gefäße aufbewahrt worden

war. Faraday. — Die Ackererden nehmen im trocknen und feuchten Zustande gasförmiges NH_3 auf und entziehen Lsgg. von Ammoniumsalzen das NH_3 bis auf Spuren, geben es aber bei wiederholtem Behandeln mit frischem W. fast ganz wieder ab. *Absorptionsvermögen der Ackererden.* Siehe darüber Knop (*Kreislauf des Stoffes, Leipzig* **1868**, 1, 115; 2, 82); Ad. Mayer (*Agriculturchemie, Heidelberg* **1871**, 2, 77); über das Verkommen von NH_3 in Ackererden W. Knop (*Chem. Centr.* **1860**, 257). Nach A. Müntz u. H. Coudon (*Compt. rend.* **116**, (1893) 395) wird die B. von NH_3 in der Ackererde ausschließlich durch niedrige Organismen (zahlreiche Arten) bewirkt. S. auch E. Marchal (*Bull. Acad. Belg.* **1893**, (3) 727; *Naturw. Rundschau* **8**, 601).

d) *In den Pflanzen.* — Pleischl (*Zeitschr. Phys. Math.* 2, 156). Der Saft des Ahorns, der Birke, das Tränenwasser der Weinrebe, der Saft der Zuckerrüben [dieser im Liter 0.0063 bis 0.0285 g., E. Schultz u. H. Schultze (*Henneberg's landw. J. B.* **1867** u. **1868**, 544)], der Tabaksblätter enthält NH_3, welches sich überall in Vegetabilien findet. Liebig (*Chem. in Anwend. auf Agricultur,* 7. Aufl., *Braunschweig* **1862**, 1, 66). Hosaeus (*Arch. Pharm.* [2] **122**, (1865) 198; **127**, (1866) 237; *J. B.* **1865**, 625; **1866**, 687) fand alle untersuchten Pflanzenteile [nach Reichhardt (*Arch. Pharm.* [2] **122**, (1865) 193) mit Ausnahme der Schöllkrautstengel und Weizenstengel im Juni] ammoniakhaltig, auch Erbsen, welche, mit Ausschluß von Ammoniumsalzen, allein mit Nitraten gedüngt worden waren. H. Pellet (*Compt. rend.* **90**, (1880) 876, 927) konstatierte in Pflanzen das Vorkommen von NH_3 in Form von $MgNH_4PO_4$.

e) *Im Tierkörper.* — Die vom Menschen ausgeatmete Luft enthält höchst geringe Spuren NH_3. Thiry (*Kühne's Physiolog. Chem. Leipzig* **1868**, 447). Formanek (*Ar. für Hygiene* **38**, 1). Der Harn der Vögel und Reptilien besteht vorwiegend aus saurem harns. Ammonium. der Harn der Säugetiere enthält kleine Mengen dieses Salzes fertig gebildet. Heintz (*Ann.* **55**, (1845) 45); Neubauer (*J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 177; *J. B.* **1855**, 740); Tidy u. Woordmann (*J. de médecine de Belgique,* August 1872). Außerdem im Blut (besonders im venösen) und in allen Geweben. Nencki, Pawlow u. Zaleski (*Arch. biol. de St. Pétersbourg* **4**); Hamarsten (*Physiolog. Chem.* 4. Aufl. 173); Winterberg (*Wiener klin. Wochenschr.* 1897); Salaskin (*Z. physiolog. Chem.* **25**, 449); Jacoby (*Z. physiol. Chem.* **30**, (1900) 148); Dujardin-Beaumetz u. Hardy (*Union médicale,* 23. Juli 1872); Salaskin u. Zaleski (*Z. physiol. Chem.* **29**, (1900) 517).

II. *Bildung.* — 1. *Aus freiem Stickstoff*: Der Induktionsfunken bildet in einer Mischung von Stickstoff und Wasserstoff Ammoniak. Morren (*Compt. rend.* **48**, (1859) 342; *J. B.* **1859**, 34). Perrot (*Compt. rend.* **49**, (1859) 204; *J. B.* 1859). — Auch dunkle elektrische Entladungen vermögen Stickstoff und Wasserstoff direkt zu vereinigen. In jedem Fall verbinden sich die Elemente nur sehr langsam in größerer Menge. Entfernt man das entstehende NH_3-Gas nicht nach seiner B. durch eine S., so bleibt die Synthese von NH_3 nach einiger Zeit stehen, indem durch die Wirkung der Elektrizität ebensoviel vom bereits gebildeten NH_3 zersetzt wird, als sich neu bildet. Chabrier (*Compt. rend.* **75**, (1872) 484); P. u. A. Thénard (*Compt. rend.* **76**, (1873) 983); Donkin (*Proc. R. S.* **21**, (1873) 281). — Läßt man durch ein HCl enthaltendes Gemenge von 1 Vol. Stickstoff mit 3 Vol. Wasserstoff 8 bis 10 Stunden elektrische Funken schlagen, so wird NH_4Cl gebildet. H. Deville (*Compt. rend.* **60**, (1865) 317; *Ann.* **135**, (1865) 104). — Ueber die Synthese mittels Elektrizität s. auch E. Bauer (*Ber.* **34**, (1901) 2383); A. Hemptinne (*Bull. Acad. Belg.* **1902**, 28).

Die Beobachtung Johnson's (*Ber.* **14**, (1881) 1102), daß Stickstoff und Wasserstoff sich in Ggw. von Platinschwamm in geringer Menge zu NH_3 vereinigen, beruht nach L. Wright (*Ber.* **14**, (1881) 2415) und Baker (*Chem. N.* **48**, (1883) 187) auf Irrtum. Auch Kuhlmann (*Compt. rend.* **6**, (1838) 1117) konstatiert, daß eine durch eine glühende Röhre geleitete Mischung von 1 Vol. N und 3 Vol. H, kein NH_3 bildet, selbst nicht bei Ggw. von Platinschwamm. Eine solche Vereinigung findet auch nicht statt, wenn die Röhre Natronkalk mit oder ohne geglühten Kienruß, oder wenn sie ein Gemenge von verkohltem Weinstein und Kalk enthält. Varrentrap u. Will (*Ann.* **39** (1841) 266); Will (*Ann.* **45**, (1843) 95). Dagegen soll nach Fleck (Bollay's *Handb. chem. Techn.* **1862**, II. 2, 48) beim Ueberleiten eines Gemenges von N, Wasserdampf und CO über Kalkhydrat zwischen

Dunkel- und Hellrotglut NH_3 entstehen (5 g pro 500 Liter Luft). Dem widerspricht WEINMANN (*Ber.* **12**, (1879) 976). VICOMTE DE LAMBILLY (*D. R.-P.* 74275; *Patentbl.* **15**, 433) gibt an, daß die Vereinigung von N und H in Ggw. von Kontaktsubstanzen (Bimsstein, Knochenkohle, Platinschwamm usw.) dadurch erleichtert wird, daß den genannten Gasen außer W.-Dampf noch CO_2 oder CO beigemengt wird. Es entsteht dann Ammoniumkarbonat bzw. -formiat. Die günstigsten Temperaturen sollen sein: für das Karbonat 40—60°, für das Formiat 80—130°. — ROYER u. JACQUEMIN (*J. B.* **1859**, 117) wollen beim Ueberleiten von feuchtem N bei Weißglut über Holzkohlen B. eines Ammoniumsalzes beobachtet haben. Diese Bildungsweise ist vielleicht durch vorausgehende Cyanbildung zu erklären.

NH_4NO_2 und NH_4NO_3 entstehen beim Verbrennen eines Gemenges von Stickstoff, Sauerstoff und überschüssigem Wasserstoff, auch beim Verbrennen organischer (auch stickstofffreier) Substanzen an der Luft. ILOSVAY DE ILOSVA (*Ber.* **27**, (1894) 422 Ref.); BERTHELOT (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1345, 1430). Dieselben Verbb. sollen entstehen bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers (DAVY), und beim Durchleiten „ozonisierter Luft" durch Wasser, MEISSNER (*J. B.* **1863**, 126), beim Verdunsten von Wasser und bei Verdichtung von Wasserdampf an der Luft, SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 225; **70**, (1857) 120; **81**, (1860) 265; **84**, (1861) 244; **88**, (1863) 460; **105**, (1868) 206; *Ann.* **124**, (1861) 1). Zusammen mit HCl durch DEVILLE's Apparat geleitet, bildet ein Gemenge von H und N sehr geringe Mengen NH_4Cl. H. DEVILLE. Der Druck von 50 Atmosphären läßt ein solches Gasgemisch unverändert, LAROCHE (*Schw.* 1, 123 und 172). Nach CLOETZ (*Compt. rend.* **52**, (1861) 527) bildet sich bei der langsamen Oxydation von Fe, Zn, Pb an feuchter Luft etwas NH_3. WILL (LIEBIG's *Chemie in Anwendung auf Agrikultur*, 7. Aufl. 1, 309) bestreitet das. — Nach MULDER (*Scheik. Onderz.* 5, 7; STUK 404; *J. B.* **1850**, 290) bildet sich NH_3, wenn ein Gemisch von Luft und H_2S bei 30—40° mit Bimsstein oder Holzkohle zusammentrifft. FLEITMANN (*Ann.* **76**, (1850) 127; *J. B.* **1850**, 291) wiederholte den Versuch ohne NH_3 zu erhalten. — DECHARME (*C.-B.* **1865**, 782; *J. B.* **1865**, 155) glaubte, daß Luft, welche man bei 10 bis 52° über feuchte Ackererde leitet, NH_3 erzeugt. Dem widersprachen alle Erfahrungen der Agrikulturchemiker. A. MÜNTZ u. H. CONDON (*Compt. rend.* **116**, (1893) 395) stellten auch durch Versuche fest, daß die B. von NH_3 in der Ackererde ausschließlich durch niedrige Organismen (zahlreiche Arten) bewirkt wird.

Ueber Verss., Stickstoff und Wasserstoff direkt zu vereinigen, s. auch unter „Chemisches Verhalten des Stickstoffs" d. Bd. S. 180.

2. *Aus Stickstoffverbindungen.* — a) *Alle Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs erzeugten NH_3, wenn sie mit Wasserstoff gemischt über kalten oder erwärmten Platinschwamm geleitet werden:* N_2O liefert nur mit erwärmtem, nicht mit kaltem Platinschwamm oder mit Platinschwarz Ammoniak. KUHLMANN (*Ann.* **29**, (1839) 284). NO liefert nach DULONG u. THÉNARD und KUHLMANN, nicht nach DÖBEREINER, mit kaltem Platinschwamm W. und NH_3. Leitet man ein Gemenge von 2 Vol. NO mit 5 Vol. Wasserstoff in feinem Strahl direkt auf Platinschwamm und erhitzt diesen, so gerät er unter Bildung von W. und NH_3 ins Glühen. HARE (*J. Pharm.* 24, 146). In einem Gemenge von NO oder NO_2 mit überschüssigem H kommt kalter Platinschwamm in lebhaftes Glühen, veranlaßt Explosionen und verwandelt allen N in NH_3. Auf mit Salpetersäuredampf beladenen Wasserstoff wirkt kalter Platinschwamm nicht ein, erhitzter wird glühend und verwandelt allen N in NH_3. Platinschwarz wirkt auf die NO, NO_2, HNO_3 enthaltenden Gemenge erst in der Hitze und wird nicht glühend. KUHLMANN (*Ann.* **29**, (1839) 294). — Wie Pt bewirken die Bildung von NH_3 in einem Gemenge von NO und Wasserstoff, welches man durch

eine glühende Röhre leitet, Fe_2O_3, welches rasch glühend wird und sehr viel NH_3 erzeugt, gepulverter Bimsstein, und schwächer ZnO, SnO_2 oder CuO. Ohne Zweifel tragen die abwechselnden Reduktionen und Oxydationen des Metalls zur Ammoniakbildung bei. REISET (*Compt. rend.* 15, (1842) 162); *Berzel. J. B.* 23, 105); BARRÉ (*Compt. rend.* 83, (1876) 1178) u. REGNARD (*Compt. rend.* 84, (1877) 260) beobachteten NH_3-Bildung beim Zerbrechen von Stahlstäben bzw. Gußstahlbarren. —

b) *Wasserstoff im Entstehungszustande, sowie reduzierende Körper überhaupt, vermögen die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs bei Glühhitze oder in wss. Lsg. in NH_3 überzuführen.* Vielleicht mit Ausnahme des N_2O. Feuchtes NO, über glühende Eisenfeile geleitet, gibt NH_3. MILNER (*Crell Ann.* **1795**, 1, 554). Ebenso ein Gemenge von NO mit H_2S über glühenden Natronkalk geleitet. G. VILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1856) 320; *J. B.* **1855**, 795). Salpeter mit KOH geglüht, entwickelt kein NH_3, aber beim Zufügen von Zink reichlich. FARADAY. Ein Gemenge von 1 T. KNO_3 und 3 T. KOH, mit der 20-fachen Menge Eisenfeile erhitzt, entwickelt neben Wasserstoff und Stickstoff viel NH_3. DÖBEREINER. — Natriumsulfid bildet mit Salpeter bei 154° NH_3. Ein Gemenge von Aethylen, Alkoholdampf oder Aethylnitrat mit NO über erhitzten Platinschwamm geleitet, liefert außer anderen Produkten Ammoniumcyanid. KUHLMANN. Eine Lsg. von Platin in Königswasser, die noch HNO_3 hält, mit KOH übersättigt und mit A. versetzt, scheidet im Sonnenlichte Platinmohr ab und wird dabei immer reicher an freiem NH_3. DÖBEREINER (*Schw.* **63**, 476). — Salpeter mit Gummi, VAUQUELIN, oder mit Weinstein, PAGENSTECHER (*N. Tr.* **3**, 1, 470), erhitzt, erzeugt NH_3. Ist außerdem KOH oder Natronkalk zugegen, so wird ein großer Teil des N in NH_3 übergeführt, um so mehr, je größer die Menge der zugesetzten stickstofffreien organischen Substanz, doch wird niemals aller N des Salpeters als NH_3 erhalten. VARRENTRAPP u. WILL (*Ann.* **39**, (1841) 294). Pflanzensubstanz, die wenig Nitrat enthält, liefert beim Glühen mit Natronkalk allen Stickstoff als Ammoniak. E. SCHULZE (*Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 379; *J. B.* **1867**, 839).

NO, in Berührung mit feuchter Eisen- oder Zinkfeile, Schwefelwasserstoffwasser, wäßrigen Alkalisulfiden, zersetzt sich unter Bildung von N_2O und NH_3. KIRWAN, PRIESTLEY, AUSTIN, H. DAVY. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure verschluckt NO langsam unter Bildung von NH_3 und Abscheidung von Jod. E. TH. CHAPMAN (*J. Chem. Soc.* (*London*) [2] **5**, (1867) 166; *J. B.* **1867**, 177).

Aus HNO_2 oder HNO_3 wird NH_3 erzeugt: *α*) *In saurer Lsg.* — Beim Einwirken von H_2S, JOHNSTON (*New. Edinb. J.* **6**, 65); MILLON (*J. Pharm. Chem.* **29**, 179); bei der Zersetzung durch Sn, PRIESTLEY, durch Zn, Cd und Fe, AUSTIN, BISCHOF (*Schw.* **56**, 125), FABBRONI (*Scher. J.* 8, (1803) 323), KUHLMANN (*Ann.* **27**, (1838) 37); bei der Wechselwirkung von $Cu(NO_3)_2$ mit Zn oder Fe, AUSTIN, von $AgNO_3$ mit Fe. WETZLAR (*Schw.* **50**, 130). Beim Auflösen von Zn, Fe, oder Sn in mit HNO_3 vermischter H_2SO_4, was bei richtigem Verhältnis beider Säuren ohne Gasentwicklung erfolgt. MITSCHERLICH. DANIEL. Beim Eintragen von KNO_3 in ein Gemisch von Zn und verdünnter H_2SO_4 oder HCl. KUHLMANN. Ferner beim Einwirken von Ferrosulfat auf salpetrige Säure, von Ferrohydroxyd, Stannohydroxyd, Kalium-, Eisen- und Antimonsulfid auf Nitrate bei Zusatz verdünnter H_2SO_4; beim Durchleiten von H_2S durch $SbCl_3$, in dem KNO_3 gelöst ist. KUHLMANN. In allen diesen Fällen wird nur ein Teil der HNO_3 in NH_3 verwandelt, daher MARTIN's (*Compt. rend.* **37**, (1853) 947; *J. B.* **1853**, 655) Methode, HNO_3 nach der Umwandlung mit Zn und H_2SO_4 als NH_3 zu bestimmen, unbrauchbar zu sein scheint (s. u. HNO_3). Durch Erhitzen mit salzsaurem $SnCl_2$ auf 170° wird HNO_2, nach PUGH (*Chem. Soc. Qu. J.* **12**, 35; *J. B.* **1859**, 672) vollständig, in NH_3 verwandelt.

Bei der Lsg. von Zn in HNO_3 wird bei Anwesenheit von H_2SO_4 wahrscheinlich auch etwas Hydroxylamin gebildet. PAVESI (*Ber.* **3**, (1870) 914). (Vgl. bei Hydroxylamin.)

Bei der Elektrolyse von HNO_3 bildet sich NH_3, eine bestimmte Strom-

dichte und Konzentration der HNO_3 vorausgesetzt. In einer Lsg. mit 14.67% HNO_3 beginnt die NH_3-Bildung bei einer Stromdichte D_1 qcm = 0.00159 Amp. und nimmt mit steigender Stromdichte zu. In einer 85.37 %igen S. tritt die B. von NH_3 erst bei einer Stromdichte D_1 qcm = 8.6 Amp. ein. R. Jhle (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 572).

Bei der Behandlung der Lsgg. von Nitriten der Alkalien und alkalischen Erden (und von ähnlichen Nitriten) mit H_2S wird der Stickstoff unter S-Ausscheidung quantitativ in NH_3 umgesetzt; bei Anwendung eines Ueberschusses von H_2S werden Sulfhydrate gebildet. Görlich u. Wichmann (*D. R.-P.* 87135; *Patentblatt* **17**, 448).

β) *In alkalischer Lösung.* — Zn in Verbindung mit Fe in wss. KOH getaucht, welches KNO_3 enthält, liefert NH_3. Döbereiner (*J. prakt. Chem.* **15**, (1838) 318). In KOH gelöstes As_2S_3 liefert bei Zusatz von KNO_3 in der Wärme langsam NH_3. Kuhlmann. Alle Salpetersäure wird in NH_3 übergeführt beim Einwirken von Zink, Zinkplatin, Aluminium oder Natriumamalgam auf alkalische Lösungen der Nitrate oder Nitrite. Fr. Schulze (*Chem. Centr.* **1861**, 657 u. 833; *J. B.* **1861**, 835). Alkalisulfate beeinflussen sehr die Reduktion von KNO_3 mit Zn-Amalgam. Je mehr Sulfat vorhanden, desto rascher die Reduktion. Mills u. Walton (*Proc. R. S.* **28**, (1879) 268). Auch beim Einwirken von Zinkeisenfeile, W. Wolf (*Chem. Centr.* **1862**, 379), Harcourt (*J. Chem. Soc.* (*London*) **15**, (1862) 381; *J. B.* **1862**, 581). S. ferner M. Siewert (*Ann.* **125**, (1863) 293; *J. B.* **1863**, 672). W. Wolf (*J. prakt. Chem.* **89**, (1863) 93; *J. B.* **1863**, 672). — Bei der Elektrolyse der wäßrigen Lsg. von KNO_3 bildet sich an der Kathode NH_3. Daniell. —

c) Auch die phosphor-, schwefel-, jod- und chlorhaltigen Stickstoffverbindungen und die Stickstoffmetalle liefern bei ihren Zersetzungen durch W., SS. oder Alkalihydrate häufig NH_3. —

d) *Die stickstoffhaltigen organischen Verbb. erzeugen bei vielen ihrer Zerss. NH_3*, namentlich bei der trocknen Destillation, beim Erhitzen mit KOH oder NaOH, bei der Fäulnis und Gärung. Glüht man sie mit hinreichend überschüssigem Natronkalk, so werden alle stickstoffhaltigen Verbb., mit Ausnahme der von der Salpetersäure sich ableitenden, unter Austreten allen Stickstoffs als NH_3 zerlegt. Auch Kaliumcyanid und -cyanat und Paracyan zeigen dieses Verhalten, Varrentrapp u. Will (*Ann.* **39**, (1841) 266), während bei nicht genügend starkem Glühen oder nicht hinreichendem Alkalihydroxyd Cyanmetall im Rückstande bleibt. Die Beobachtungen von Woodhouse, H. Davy (*Gilb.* 35, 471; 37, 163), Hollunder (*Kastn. Arch.* 12, 402), nach welchen ein geglühtes Gemenge von KOH mit (stickstoffhaltiger) Holzkohle, oder geglühter roher Weinstein (welcher stickstoffreiches Ferment beigemengt enthält) beim Befeuchten mit W. NH_3 entwickelt, erklären sich durch B. und Zers. von KCN. — Jodwasserstoffsäure von 2.0 spez. Gewicht, welche man zu 20 bis 80 T. mit stickstoffhaltigen organischen Verbb. (auch Cyan, Blausäure oder Quecksilbercyanid) auf 275 bis 280° erhitzt, zerlegt letztere unter Bildung von NH_3. Berthelot (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **9**, (1867) 178; *J. B.* **1867**, 347). — Die von der Salpetersäure sich ableitenden organischen Verbb. zeigen ein verschiedenes Verhalten; eine Klasse derselben, die eigentlichen Nitroverbindungen, wird durch reduzierende Körper meist unter B. von Amiden zerlegt, eine andere Klasse, die Salpetersäureester, zu welcher Nitromannit, Nitroglycerin und Schießbaumwolle gehören, liefert NH_3.

Kjeldahl (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 366) fand, daß beim Erhitzen stickstoffhaltiger, organischer Verbb. mit konz. H_2SO_4 aller Stickstoff in NH_3 bzw. $(NH_4)HSO_4$ übergeführt wird. Bei Nitro- und Cyan-Verbb. geht die B. von NH_3 nicht quantitativ vor sich. Zur vollständigen Ueberführung für die Zwecke der quantitativen Bestimmung des N bes. in organischen Verbb. ist Zusatz von Hg oder HgO, ev. von Zucker, Phenol, oder Benzoesäure oder ähnlichen Verbb. nötig

S. auch: KREUSLER (*Landw. Vers.-Stat.* **31**, 248); VOGTHERR (*Pharm. Ztg.* **45**, 667); PROSKAUER u. ZÜLZER (*Z. f. Hygiene* **4**, 186); CZECZETKA (*Monatsh. Chem.* **6**, 63); ATTERBERG (*Chem. Ztg.* 22, 505); GUNNING (*Z. anal. Chem.* 28, (1889) 188); MAQUENNE u. ROUX (*C.-B.* **1899**, I, 1295); C. ARNOLD (*C.-B.* **1886**, 337); H. WILFARTH (*C.-B.* **16**, 17, 113); S. SCHMITZ (*Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 579); K. ULSCH (*Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 579); BUDDE u. SCHON (*Z. anal. Chem.* **38**, (1899) 334); P. KULISCH (*Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 149) und viele andere.

e) *Bildung auf biologischem Weg.* — NH_3 entsteht auch bei der Gärung und Fäulnis vieler organischer Stoffe durch den Einfluß geformter und löslicher Fermente. So wird vor allem der Harnstoff in Ammoniumkarbonat umgewandelt. Nach E. MARCHAL (*Bull. Acad. Belg.* 25, [3] (1893) 727; *Naturw. Rundschau* 8, 601) vermag der im Ackerboden vorhandene Erdbazillus NH_3 zu bilden sowohl durch Oxydation von Eiweißsubstanzen usw., als auch durch Reduktion von Nitraten.

III. *Darstellung.* a) *Des Gases und der wässrigen Lösung.* — A. *Im Laboratorium.* — 1. Beim Erwärmen von konz. wss. NH_3 entsteht ein gleichmäßiger NH_3-Strom, den man mit KOH, CaO oder Natronkalk trocknen kann. Trägt man vorher in die Lsg. $CaCl_2$ bis zur Sättigung ein, so entweicht beim Erhitzen nahezu trocknes NH_3-Gas. A. VOGEL (*N. Repert. Pharm.* **4**, 244); WEYL (*Ann. (Pogg.)* **123**, (1864) 362). — Einen konstanten Strom des Gases erhält man auch durch Einw. von festem KOH auf wss. NH_3-Lsg. G. NEUMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 342).

2. Man erwärmt 1 T. NH_4Cl (oder ein anderes Ammoniumsalz) mit pulvrigem, gelöschtem Kalk (2 T.) und trocknet das entweichende Gas mit einem der unter 1. genannten Trockenmittel. Da die vollständige Entw. des Gases nur bei hoher Temperatur zu erreichen ist, verwendet man zur Darst. größerer Mengen NH_3 eiserne Gefäße.

3. Nach CAREY u. HURTER (*Dingl. pol. J.* **257**, (1885) 253; *J. Soc. chem. Ind.* **4**, 281) läßt sich NH_3 durch Erhitzen eines innigen Gemisches von $(NH_4)_2SO_4$ mit 1 Aequivalent oder etwas mehr Na_2SO_4 erhalten nach: $(NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2NH_3$. Ggw. von Wasserdampf begünstigt die Reaktion. Es werden (*Monit. sc.* [3] **15**, (1885) 641) nach dieser Rk. 65—70% der Theorie NH_3 gewonnen, bei Ggw. von W. dagegen 88.6—98.4%.

4. Man bringt in ein gußeisernes Entwicklungsgefäß in abwechselnden Schichten 1. eine gesiebte Mischung von 6½ kg NH_4Cl und 3½ kg $(NH_4)_2SO_4$, 2. 10 kg Kalk, der vorher mit 4 l W. zu pulvrigem Hydrat gelöscht wurde und erkaltet ist. Man mischt sodann, übergießt mit 8 l W., mischt nochmals und verschließt den App. mit dem dazu gehörigen Deckel, dessen Ableitungsrohr (aus Blei) von 30 mm lichter Weite das entweichende Gas in ein gußeisernes Waschgefäß führt, von dem aus es in eine als Verbindung dienende tubulierte Vorlage und durch einen Röhrenkühler in das Absorptionsgefäß gelangt. Dieses enthält 21 l Wasser, welches während der Operation kalt gehalten werden muß. Man erhitzt das Entwicklungsgefäß, solange noch Gasblasen in das W. der Vorlage eintreten (5 bis 6 Stunden) und bis weiße Nebel sichtbar werden, dann nicht mehr oder doch nur, nachdem die Vorlage gewechselt ist. Durch die Absorption des NH_3 dehnt sich das W. in der Vorlage auf etwa 30 l aus. Man erhält gegen 84% von dem in den angewendeten Salzen enthaltenen NH_3 als Ammoniakwasser von 11.1%; 1¼% bleiben im Rückstand, etwa 5% gehen beim Mischen und durch unvollständige Absorption verloren, gegen 10% bleiben vom W. der Waschflasche absorbiert oder werden erst bei längerem und stärkerem Feuer als unreines Ammoniakwasser erhalten. — Höhe des Entwicklungsgefäßes 63 cm, Durchmesser 47 cm, Oeffnung 18 cm. Bei gleichzeitiger Anwendung von NH_4Cl und $(NH_4)_2SO_4$ ist der Inhalt des Entwicklungsgefäßes nach der Operation locker, bröcklich und leichter zu entleeren, als wenn NH_4Cl allein verwendet wird; andererseits erfordert der Prozeß weniger W. als bei Anwendung von $(NH_4)_2SO_4$ allein. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 186; *J. B.* **1862**, 108). — FR. MOHR (*Arch. Pharm.* [2] 58, (1849) 129; *J. B.* **1849**, 258) wendet auf 4 T. NH_4Cl 5 T. Kalk und 4 T. W. an; bei gleichen Teilen NH_4Cl und Kalk bleiben nach ihm 10% des NH_4Cl, bei ½ T. Kalk und 1 T. NH_4Cl 20% unzersetzt. — Andere Vorschriften wenden meistens viel mehr W. (auf 1 T. NH_4Cl 3 bis 4 T. W.) an und haben den Nachteil, daß die Mischung leicht übersteigt, ferner, daß mit dem NH_3 viel Wasserdampf übergeht, dessen Verdichtung und Abkühlung die Arbeit erschwert. Dagegen ist in solchem Falle der Inhalt des Entwicklungsgefäßes leichter zu entleeren (und bei

Anwendung von Glaskolben die Gefahr des Zerspringens geringer). — HARMS (*Arch. Pharm.* [2] **86**, 282) erhitzt ein Gemenge von 1 T. käuflichen $(NH_4)_2CO_3$ mit 2 bis 3 T. $Ca(OH)_2$, das noch mit $Ca(OH)_2$ überschichtet ist.

Das bei Best. von Atomgewichten benutzte NH_3 gewann STAS aus gereinigtem NH_4Cl (s. dieses). Oder er vermischte konz. wss. KNO_2 (welches aus 1 kg Salpeter, 4 kg Blei bereitet und mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit worden war) mit 15 l Kalilauge (D = 1.25) goß die Lsg. auf ein Gemenge von $^1/_2$ kg Eisendraht und $3^1/_2$ kg gekörntem, durch Schmelzen mit 5 % Bleiglätte kohlefrei gemachtem Zink, ließ 72 Stunden stehen, goß vom Zinkeisen ab und erhitzte, solange noch NH_3 entwich.

B. *In der Technik.* — Bei weitem die Hauptmenge von allem produzierten NH_3 wird aus dem Gaswasser gewonnen. Dieses, das wss. Destillationsprod. der Steinkohlen, enthält je nach Art der vergasten Kohle 0.5 bis 1.8 % freies NH_3 und 1 bis 5 % Ammoniumsalze (Chlorid, Sulfid, Karbonat, Thiosulfat, Rhodanid). Näheres siehe *Muspratt's Techn. Chem.*, 4. Aufl., 863; ANDERSON u. ROBERTS (*J. Soc. chem. Ind.* **18**, (1899) 1099); SPIEGEL (*„Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbb.“*, *Braunschweig* 1903. S. 388).

Das wss., käufliche NH_3 kann enthalten: $(NH_4)_2CO_3$ (zu entdecken durch Erwärmen mit Kalkwasser), NH_4Cl, feuerbeständige Stoffe, Ammoniumrhodanid, Pyridin und andere Pyridinbasen, Pyrrol usw. Der Gehalt an brenzlichen Stoffen bewirkt, daß das Ammoniakwasser beim Uebersättigen mit Essigs. gelb, mit Salzs. rot wird. Er wird nach SCHERING (*Arch. Pharm.* [2] **146**, 251) durch Dest. mit 1 bis 2 % $KMnO_4$ entfernt. — S. auch STAS' Reinigungsweise des NH_4Cl.

Aus dem Gaswasser wird das NH_3 unter Zusatz von Kalk abgetrieben und in Vorlagen mit W. oder HCl bzw. H_2SO_4 aufgefangen. Zur Entfernung von Wasser und von organischen Verunreinigungen werden Apparate zur Dephlegmation bzw. Rektifikation verwendet, wie sie ähnlich in der Spiritusindustrie üblich sind. S. auch PFEIFFER (*J. Gasbel.* **43**, 89); MOND (*Dingl. pol. J.* **273**, (1889) 563; **274**, 265, 540).

Obwohl bei jeder Steinkohlenfeuerung sich NH_3 bildet, zeigte sich die Gewinnung desselben durch Kondensationsanlagen nur bei Koksöfen und Hochöfen zweckmäßig. Die Kondensationsprodd. werden wie das Gaswasser verarbeitet. S. auch TATLOCK (*Chem. Centr.* **1883**, 782). Ueber NH_3-Gewinnung bei der Koksbereitung s. Cl. WINKLER (*Chem. Centr.* **1884**, 575); L. MOND (*Dingl. pol. J.* **273**, (1889) 563; **274**, (1889) 265, 540).

Eine direkte Gewinnungsmethode aus Koks gibt J. MEIKLE an (*Engl. Patent* 25 173 (1894)). Er läßt über Koks bei hoher Temperatur erst Wasserdampf, dann ein Gemisch desselben mit Feuergasen streichen.

Auch aus Fäkalien wird NH_3 technisch gewonnen. Nach BUHL u. KELLER (*D. R.-P.* 27 671) werden die Fäkalien mit etwas Kochsalz und rohem $MnCl_2$ gut vermischt. Nach erfolgter Klärung wird das NH_3 mit Wasserdampf übergetrieben und in verd. H_2SO_4 aufgefangen. S. auch BRULLÉ u. LECLERC (*Chem. Ztg.* **1881**, 58); NAST (*D. R.-P.* 40 980); WEDEMEYER (*D. R.-P.* 87 591). Ueber die Gewinnung aus Abwässern siehe MYLIUS (*D. R.-P.* 66 465); SEIFERT (*D. R.-P.* 71 414).

Aus tierischen Abfällen, Leder usw. läßt sich ebenfalls NH_3 gewinnen. Th. RICHTERS (*Dingl. pol. J.* **242**, (1881) 428; s. auch *Ber.* **14**, (1881) 1221) tränkt Lederabfälle, Blut, Haare u. dgl. mit K_2CO_3-Lsg. und erhitzt sie nach dem Trocknen in Retorten. Es entsteht dann (neben Gas und Teer) Ammoniak. PROSCHWITZKY (*Dingl. pol. J.* **239**, (1881) 88) erhitzt 1 T. Leder mit 4 T. Kalkstein zur Rotglut. L. TRALLS (*Monit. sc.* **1**, (1887) 1216) mengt org. Abfälle mit Alunit und 1 % Gips und calciniert. Dem Rückstand kann neben anderen Sulfaten durch W. $(NH_4)_2SO_4$ entzogen werden. Vgl. auch L. STERNBERG (*D. R.-P.* 71 408; *Z. angew. Chem.* **1893**, 652).

Viele Vorschläge wurden gemacht, das bei der Verarbeitung der Zuckerrüben auftretende NH_3 zu gewinnen, teils durch Kondensation des beim Eindampfen des Dünnsaftes entweichenden Ammoniaks, teils durch trockne Dest. der Melasseschlempe mit oder ohne Zusatz von Kalk, Kohle usw. VINCENT (*Polyt. Journ.* **230**, 270); WAGHÄUSEL (*D. R.-P.* 15 702); ferner *D. R.-P.* 43 345; 47 190; 71 408; 78 442; 86 400; 89 147; L. STERNBERG (*D. R.-P.* 105 638; *Patentbl.* **20**, (1899) 875).

Andere Methoden beruhen auf der Zers. von Nitraten oder Nitriten der Alkalien bzw. Erdalkalien. W. MÜLLER u. E. GEISENBERGER (*Chem. Ind.* **1880**, 1278) erhitzen $Ba(NO_3)_2$ oder KNO_3 oder die entsprechenden Nitrite in einer Retorte und leiten die bei der Zers.

entstehenden gasförmigen Prodd. zusammen mit Wasserdampf in eine zweite, mit Kohle gefüllte und erhitzte Retorte, in welcher NH_3 entsteht. Wenn man KNO_3 mit Kohle und Alkalihydroxyd erhitzt, entsteht nach denselben ebenfalls NH_3. BAUDOIN u. DELORT (*Ber.* **25**, (1892) 90; *D. R.-P.* 57 254) geben an, daß ein Gemenge von $NaNO_3$ mit kohlenstoffreichen Substanzen (Naphtalin, Teer, schwere Oele) neben Na_2CO_3 und CO_2 Ammoniak gibt, wenn es auf 800° bis 900° erhitzt wird. GOERLICH u. WICHMANN (*D. R.-P.* 87 135) ließen sich ein Verf. patentieren, nach welchem durch Einw. von H_2S auf Nitrite NH_3 gewonnen wird. C. KELLNER (*D. R.-P.* 80 300) zersetzt $NaNO_3$ in Lsg. mit Natriumamalgam.

Aus den Cyanverbb., die in der Rohsoda des Leblanc-Prozesses enthalten sind, läßt sich nach MATHIESON u. HAWLICZEK (*D. R.-P.* 40 987) NH_3 gewinnen durch Behandlung mit überhitztem Dampf bei 300 bis 500°. Auf der Zers. von Cyanid beruht auch eine Methode von MARGUERITTE u. SOURVEDAL (*Compt rend.* **50**, (1860) 1100; *J. B.* **1860**, 224), nach welcher durch Ueberleiten von Luft über ein stark erhitztes Gemisch von Baryt und Kohle $Ba(CN)_2$ gebildet wird, welches dann durch Wasserdampf bei 300° zerlegt wird. BOGARTI (*D. R.-P.* 44 653) erhitzt Luft oder Generatorgase längere Zeit mit einem Gemisch von Alkali und pulvrisierter Kohle.

TUCKER (*Dingl. pol. J.* **242**, (1881) 428) erhitzt Kohle, die mit Lsg. von borsaurem Alkali (10—20 T. Borsäure in 100 T.) getränkt und mit Erd-Alkalikarbonaten bzw. mit Oxyden von Mn, Sb oder Fe gemischt worden ist, in Retorten zu starker Rotglut. Dann läßt er stickstoffreiche Luft hinzutreten und zersetzt schließlich den dabei entstandenen Borstickstoff mittels Wasserdampf.

Ueber Gewinnung von NH_3 aus den Dämpfen der Destillerien s. JACQUEMIN (*Franz. Pat.* 222 604; *Monit. sc.* [4] 7 (1893) 125); aus den Mutterlaugen des Ammoniaksodaprozesses E. W. PARNELL u. J. SIMPSON (*J. Soc. chem. Ind.* **4**, (1885) 595); aus Seeschlick Deutsche Ammoniak-Werke (*D. R.-P.* 115462). Ueber Verarbeitung von Salmiak auf NH_3 und HCl bzw. Chlor siehe L. MOND u. Deutsche Solvay-Werke (*D. R.-P.* 40 685 und Zusätze 40 686, 47 514, 73 716). Ueber Versuche zur technischen NH_3-Darst. durch Synthese s. MÜLLER u. GEISENBERGER (*Engl. Pat.* 1592 (1879)); LAMBILLY (*D. R.-P.* 74 275); Westdeutsche Thomasphosphatwerke (*D. R.-P.* 157 287).

b) *Des tropfbarflüssigen Ammoniaks.* A. *Im Kleinen.* 1. Aus *Chlorsilber-Ammoniak.* — Man erwärmt mit Ammoniakgas gesättigtes AgCl, welches sich in einem Schenkel eines knieförmig gebogenen, zugeschmolzenen Glasrohrs befindet, und verdichtet das unter Schmelzen und Aufkochen entwickelte NH_3 durch Abkühlen des leeren Schenkels mit Eis. Beim Erkalten des AgCl wird das NH_3 unter bis zu 38° steigender Wärmeentwicklung wieder aufgenommen, während der andere Schenkel sehr kalt wird. FARADAY (*Ph. T. Roy. Soc.* (1860) 160 u. 189). Zum Austreiben des NH_3 aus dem AgCl ist eine Temperatur von 112 bis 119° erforderlich. Läßt man das AgCl erkalten, so kommt das NH_3 im anderen Schenkel ins Kochen und kühlt ihn auf +6° ab; kühlt man den Schenkel, der das AgCl enthält, schnell auf +12°, so kocht das Ammoniak sehr heftig und der Schenkel beschlägt sich mit Eis. NIEMANN (*Br. Arch.* **36**, 180). — Statt des AgCl dient auch Calciumchlorid-Ammoniak. KNAB (*Bull. Soc.* (*Paris*) **5**, (1866) 233); ferner die Fl., welche durch Einw. von NH_3 auf NH_4NO_3 erhalten wird. DIVERS u. RAOULT (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1261); auch Holzkohle, die mit NH_3 gesättigt ist, kann Verwendung finden. MELSENS (*Compt. rend.* **77**, (1873) 781).

2. Man leitet Ammoniakgas zuerst durch eine lange, mit Stücken von KOH gefüllte Röhre, dann in eine senkrecht stehende, unten verschlossene Röhre, welche durch ein Gemisch von kristallisiertem $CaCl_2$ und Eis auf —40° abgekühlt ist. BUNSEN (*Pogg.* **46**, (1839) 102). Diese Röhre wird dann bei möglichst starker Kälte zugeschmolzen. Auch GUYTON-MORVEAU (*Scher. J.* **3**, 57) verdichtete das Ammoniak durch Abkühlung auf —52°. LOIR u. DRION (*Bull. Soc.* (*Paris*) **3**, (1858) 101; (1860) 184) stellen diese Kälte durch rasches Verdunsten von flüssigem SO_2 her. Apparate zur Verdichtung von Ammoniak von CARRÉ (*Compt. rend.* **51**, (1860) 1023; *Dingl.* **160**, 23; *Techn. J. B.* **1861**, 501), von TELLIER, BUDIN u. HAUSMANN (*Compt. rend.* **52**, (1861) 142; *Techn. J. B.* **1861**, 503; von S. KERN (*Chem. N.* **30**, (1874) 169), zu Vorlesungsversuchen von C. G. MÜLLER (*Ann.* **157**, (1871) 348).

B. *In der Technik.* — Durch Erhitzen konzentrierter NH_3-Lösungen in Gefäßen, die mit einer Vorlage fest verbunden sind, in welcher sich nach Austreibung der Luft (bei 40°) bei 8 Atm. Druck (bei 130°) nach geeigneter Abkühlung das NH_3 verdichtet. Die Wasserdämpfe werden möglichst durch geeignete Vorrichtungen entfernt (Vgl. A. W. HOFFMANN

(*Ber. über die Entw. der chem. Ind.* 1875, Abt. 1, S. 89 u. ff.). Ueber die absolute Reindarstellung des verdichteten NH_3 vgl. Strombeck (*Proc. Frankl. Inst.* 21, VI, S. 92).

Das käufliche flüssige NH_3 besteht zu 96.984 bis 99.792% aus Ammoniak und ist durch karbamins. Ammonium, Schmieröl, Mineralsubstanzen, Alkohole, Aceton usw. verunreinigt. Strombeck (*Chem. Centr.* **1892** II, 733). Es kommt in großen Stahlflaschen in den Handel. Ueber Verteilung von Gas und Flüssigkeit in den Transportgefäßen, A. Lange (*Z. ang. Chem.* **1903**, 512). Weitere Literatur s. unter „Verdichtetes Ammoniak" S. 211 ff.

IV. *Physikalische Eigenschaften. 1. Gasförmiges Ammoniak.* — Farblos, von sehr stechendem, die Schleimhäute reizendem, charakteristischem Geruch und scharfem, alkalischem Geschmack. (Ammoniak des Handels riecht infolge des Gehaltes an organischen Basen viel unangenehmer als ganz reines NH_3). Rötet Curcumapapier auch bei vollkommener Trockne, bläut gerötetes Lackmus, grünt Veilchensaft bei Ggw. von Wasser; diese Farbenveränderungen verschwinden an der Luft wieder.

Die D. ist nach Davy = 0.5901; nach Thomson 0.5931; nach Biot u. Arago = 0.5967; nach Leduc (*Compt. rend.* **125**, (1897) 571) = 0.5971 ± 0.0002. — 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0.7752 g (berechnet 0.7635 g). Biot u. Arago. Das Molek.-Volumen unter normalen Bedingungen ist 0.9907. Leduc (*Compt. rend.* **116**, (1893) 383).

Bildungswärme nach J. Thomson (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 449; *Ber.* **12**, (1879) 2062 und **13**, (1880) 498) 11890 Kal.; nach Berthelot (*Compt. rend.* **89**, (1879) 877) 12200 Kal. Verbrennungswärme nach Thomson (l. c.) 90650 Kal., nach Berthelot (l. c.) 91300 Kal.

Wüllner (*Ann.* (*Wied.*) [2] **4**, (1878) 321) gibt als spez. Wärme des NH_3 bei konstantem Volumen für 0° und 100° die Werte $c_0 = 0.38026$ bzw. $c_{100} = 0.41635$ an. Das Verhältnis der spez. Wärme bei konst. Druck zu jener bei konst. Volumen ist nach demselben für 100° $k_{100} = 1.2770$, für 0° $k_0 = 1.3172$. Die Wärmeleitungsfähigkeit hat bei 100° den Wert $K_{100} = 0.0000709$, bei 0° $K_0 = 0.0000458$; daraus $\frac{K_{100}}{K_0} = 1.5475$. — Als Reibungskoeffizienten fanden O. E. Meyer u. Springmühl (*Pogg.* **148**, (1873) 526) den Wert 0.000108, oder für Sauerstoff = 1 den Wert 0.511. —

Die kritische Temperatur ist nach Dewar (*Phil. Mag.* [5] **18**, (1884) 210; *Chem. N.* **51**, (1885) 27) 130.0°; nach C. Vincent u. J. Chappuis (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1216; **101**, 427) 131°. Der kritische Druck nach Dewar 115 Atm., nach Vicent u. Chappuis 113 Atm. Daraus ergibt sich nach Dewar $\frac{270 + T}{P} = 3.5$, nach den beiden anderen Autoren = 3.6.

Das Verhältnis $\frac{PV}{P'V'}$ ist nach Regnault für P = 703,53 und P' = 1435.33 gleich 1.01881. Ueber die Beziehungen zwischen Druck, Volumen und Temperatur siehe auch F. Roth (*Ann.* (*Wied.*) [2] **11**, (1880) 1).

Der Brechungsindex des gasförmigen NH_3 ist nach Dulong 1.000585; nach Bleekrode (*Proc. R. S.* **37**, (1884) 339) 1.000373; $\frac{n \quad 1}{d} = 0.490$; $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d} = 0.27$ bezogen auf Natriumlicht. Die Refraktion (d. h. der 1000fache Ueberschuß des Brechungskoeffizienten über 1) ist nach Mascart (*Compt. rend.* **86**, (1878) 321) = 1.29. Nach Dulong ist das Brechungs-

vermögen des NH_3 bezogen auf Luft = 1.309, das spezifische Brechungsvermögen = 2.22.

Sll. in W. (siehe unten bei „Wss. Ammoniak"). — Auch in den verschiedenen Alkoholen lösen sich beträchtliche Mengen Ammoniakgas, jedoch viel weniger als in W. Im allgemeinen ist die Absorptionsfähigkeit um so geringer, je höher das Molekulargewicht des Alkohols ist.

Delépine (*J. B.* **1892**, 196) stellte die folgende Tabelle der Löslichkeit von NH_3 in Aethyl-A. zusammen, welche für jede der Temperaturen 0°, 10°, 20°, 30° das Gewicht des gelösten NH_3 pro Liter der bei 760 mm Druck gesättigten Lsgg., die Dichte D der letzteren und den Löslichkeitskoeffizient L. enthält.

Temp.		Prozentgehalt des Alkohols						
		100	96	90	80	70	60	50
0°	NH_3-Gew.	130.5	146	173	206.5	—	246	304.5
	D	0.782	0.783	0.800	0.808	—	0.830	0.835
	L	209.5	245	302.5	390	—	504.5	677.7
10°	NH_3-Gew.	108.5	120	137.5	167	—	198.25	227
	D	0.787	0.803	0.794	0.800	—	0.831	0.850
	L							
20°	NH_3-Gew.	75	97.5	102	119.75	137.5	152.5	182.7
	D	0.791	0.788	0.795	0.821	0.829	0.842	0.869
	L	106.6	147.8	158.3	190.5	223	260.8	338.2
30°	NH_3-Gew.	51.5	74	77	81.75	100.3	129.5	152
	D	0.798	0.791	0.796	0.826	—	0.846	0.883
	L	97	106.7	114	121.6	—	211.6	252

Pagliani u. Emo (*Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **8**, 18; Atti *R. Accad. di Torino* **18**, 67) geben die folgenden Tabellen der Absorptionskoeffizienten von NH_3 in verschiedenen Alkoholen (t = Temperatur in Celsiusgraden, p = Druck in Millimetern Quecksilber, a = Absorptionskoeffizient).

Aethylalkohol			Propylalkohol			Isobutylalkohol		
t	p	a	t	p	a	t	p	a
23.00°	455.22 mm	66.3	21.74°	464.83 mm	53.4	20.20°	479.00 mm	54.3
21.32	433.78	68.5	19.60	456.59	56.6	20.18	523.11	59.1
21.61	511.05	75.4	19.80	484.36	59.2	20.49	585.21	64.3
21.70	568.27	81.5	19.90	525.54	62.7	20.42	659.89	70.5
22.10	467.35	70.6	20.90	588.08	67.5	20.62	725.30	75.4
23.19	629.17	76.6	21.36	722.88	78.3	21.19	538.90	51.9
24.60	634.36	84.4	20.62	416.97	50.9	21.00	587 99	55.7
23.10	630.39	87.3	20.43	453.82	55.3	21.21	639.33	60.6
20.40	457.00	70.9	20.62	498.77	59.6	21.25	733.86	67.1
22.75	474.89	68.7	20.96	576.00	66.4			
22.70	525.49	75.2	21.20	706.00	76.8			
22.98	623.65	85.3						
23.16	613.23	91.4						

Nach J. Müller (*Ann.* (*Wied.*) **43**, (1891) 554) absorbiert 1 Vol. abs. A. bei 20° und 760 mm ca. 330 Vol. NH_3-Gas. A. v. Baeyer u. V. Villiger (*Ber.* **36**, (1903) 2774) machen darauf aufmerksam, daß die Löslichkeit des NH_3 in den Lehrbüchern gewöhnlich um das Zehnfache zu groß angegeben wird.

Raoult (*Compt. rend.* **77**, (1873) 1078; *Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 262) bestimmte die Löslichkeit von NH_3 in Salzlsgg., die bei der NH_3-

Aufnahme keine Ausscheidung geben. Kalilauge löst weniger als W., und zwar um so weniger, je konzentrierter die Lsg. ist. Den gleichen Absorptionskoeffizienten wie verschieden starke Kalilaugen haben gleich konzentrierte Lsgg. von NaOH.

Lsgg. von $NaNO_3$ und NH_4NO_3 (vgl. dieses) absorbieren genau soviel NH_3 wie W.; Lsgg. von KNO_3 absorbieren mehr als dieses. Die Absorption in diesen Salzlsgg. gehorcht unter verschiedenen Drucken fast genau dem Dalton'schen Gesetz. $AgNO_3$-Lsg. nimmt ebensoviel mehr NH_3 als W. auf, wie durch Bildung der Verb. $AgNO_3,2NH_3$ verbraucht wird. KONOWALOFF (*J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 367; *Chem. Centr.* **1898** II. 367).

Frisch ausgeglühte Holzkohle absorbiert beträchtliche Mengen NH_3. Nach HUNTER (*J. Chem. Soc.* (*London*) [2] **9**, (1871) 76) nimmt 1 Vol. Kokoskohle bei 0° und 760 mm Druck 170.7 Vol., bei 2608.5 mm 209.8 Vol. NH_3 auf. FAVRE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 209) fand den Absorptionskoeffizient der Kohle schwankend. Bei Absorption von 178 ccm NH_3 durch 1 ccm (= 1.57 g) Kohle werden 494 Kal. Kondensationswärme frei. Diese Wärmemenge ist beinahe so groß als die Lösungswärme derselben Quantität NH_3 in W. (Siehe über die Absorptionswärme von NH_3 und Kohle die Tabellen von CHAPPUIS *Ann.* (*Wied.*) **19**, (1883) 21). — Meerschaum absorbiert ebenfalls NH_3, feinfaseriger Asbest dagegen nur unbeträchtliche Mengen. CHAPPUIS. — Die Absorption durch Gips ist minimal, was für die Pflanzenphysiologie von Wichtigkeit ist. JENKINS (*J. prakt. Chem.* [2] **13**, (1876) 239). —

Das Spektrum des Ammoniaks in der GEISSLER'schen Röhre zeigt ein breites, grünlich-gelbes Band zwischen $\lambda = 568.8$ bis 562.7. A. SCHUSTER (*J. B.* **1872**, 142, 143). — G. MAGNANINI (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 435) fand bei dem Spektrum einer NH_3-Flamme, wie sie durch Verbrennen von trocknem, reinen NH_3 im Sauerstoffstrom erzeugt wird, Koinzidenz zahlreicher Linien mit dem Wasserstoff-Spektrum; vollkommene Identität beider Spektren bestand jedoch nicht. Siehe auch J. M. EDER (*Monatsh. Chem.* **12**, (1891) 347; *Denkschrift d. Akad. z. Wien* **1893**, Bd. LX.); LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **101**, (1885) 42; *Chem. N.* **52**, (1885) 276). —

2. *Wässrige Lösung des Ammoniaks, Ammoniakwasser.* Auch Salmiakgeist, Aetzammoniak, Ammoniumhydroxyd, Liquides Ammoniak, Spiritus salis ammoniaci causticus s. cum calce viva paratus genannt. Nach dem deutschen Arzneibuch liquor ammonii caustici. NH_3 wird von W. schnell und unter beträchtlicher Wärmeentw. absorbiert; auch Eis löst das Gas rasch auf und schmilzt dabei unter Temperaturerniedrigung.

Wss. NH_3 ist eine farblose Fl., welche wie NH_3-Gas riecht und brennend scharf schmeckt. Gefriert, wenn konz., bei −38 bis −41° zu glänzenden, biegsamen Nadeln, bei −49° zu einer grauen, gallertartigen M., wobei es fast ganz geruchlos wird. FOURCROY u. VAUQUELIN.

W. von 0° absorbiert bei 760 mm Druck nach SIMS (*Ann.* **118**, (1861) 348) 1177.3 Vol., nach ROSCOE u. DITTMAR (*Ann.* **110**, (1859) 140; **112**, (1859) 389) 1146 Vol., nach CARIUS (*Ann.* **99**, (1856) 164) 1049.6 Vol., nach WACHSMUTH (*Arch. Pharm.* [3] 8, (1876) 510) 1193 Vol. NH_3. Bei 0° und verändertem Druck ist die Absorption dem Druck nicht proportional, sondern es wird von 0 bis zu 1000 mm Hg die Zunahme an absorbiertem Gas bei wachsendem Druck kleiner, zwischen 1000 und 2000 mm Druck größer, als das HENRY-DALTON'sche Gesetz verlangt. ROSCOE u. DITTMAR. Bei steigender Temperatur nähert sich die Löslichkeit dem Gesetze und folgt ihm bei 100°.

Es absorbiert 1 g W. bei 0° G Gramm NH_3, wenn der Partialdruck des trocknen Gases P Metern Quecksilber entspricht:

Nach Roscoe u. Dittmar (*Ann.* **112**, (1859) 349; *J. B.* **1859**, 117).

P.	G.	P.	G.	P.	G.	P.	G.
0.00	0,000	0.3	0.515	0.9	0.968	1.5	1.526
0.05	0.175	0.4	0.607	1.0	1.037	1.6	1.645
0.10	0.275	0.5	0.690	1.1	1.117	1.7	1.770
0.15	0.351	0.6	0.768	1.2	1.208	1.8	1.906
0.20	0.411	0.7	0.840	1.3	1.310	1.9	2.046
0.25	0.465	0.8	0.906	1.4	1.415	2.0	2.195

Desgleichen zwischen 0 und 100° nach Sims (*Ann.* **118**, (1861) 345; *J. B.* **1861**, 55):

P.	G bei 0°	20°	40°	P.	G bei 0°	20°	40°	100°
0.00	0.199	0.119	—	0.7	0.850	0.492	0.320	0.068
0.1	0.280	0.158	0.064	0.8	0.937	0.535	0.349	0.078
0.2	0.421	0.232	0.120	0 9	1.029	0.574	0.378	0.088
0.3	0.519	0.296	0.168	1.0	1.126	0.613	0.404	0.096
0.4	0.606	0.353	0.211	1.1	1.230	0.651	0.425	0.106
0.5	0.692	0.403	0.251	1.2	1.336	0.685	0.445	0.115
0.6	0.770	0.447	0.287	1.3	1.442	0.722	0.463	0.125
				1.4	1.549	0.761	0.479	0.135
				1.5	1.656	0.801	0.493	—
				1.6	1.758	0.842	0.511	—
				1.7	1.861	0.881	0.530	—
				1.8	1.966	0.919	0.547	—
				1.9	2.070	0.955	0.565	—
				2.0	—	0.992	0.579	—

Nach J. W. Mallet (*Americ. Chem. J.* **19**, (1897) 804) absorbiert 1 g W. unter einem atmosphärischen Druck von 743—744.5 mm

bei	—3.9°	—10°	—20°	—25°	—30°	—40°
	0.947	1.115	1.768	2.554	2.781	2.946 g NH_3.

Bei 760 mm Druck beeinflußt die Temperatur die Absorption des NH_3 durch W. in der Weise, daß 1 g W. bei t° nach Roscoe u. Dittmar (RD) und nach Sims (S) absorbiert:

t.	Gr. Ammoniak.		t.	Gr. Ammoniak.		t.	Gr. Ammoniak.	
	RD.	S.		RD.	S.		RD.	S.
0	0.875	0.899	24	0.474	0.467	48	0.244	0.294
2	0.833	0.853	26	0.449	0.446	50	0.229	0.284
4	0.792	0.809	28	0.426	0.426	52	0.214	0.274
6	0.751	0.765	30	0.403	0.408	54	0.200	0.265
8	0.713	0.724	32	0.382	0.393	56	0.186	0.256
10	0.679	0.684	34	0.362	0.378	58	—	0.247
12	0.645	0.646	36	0.343	0.363	60	—	0.238
14	0.612	0.611	38	0.324	0.350	70	—	0.194
16	0.582	0.578	40	0.307	0.338	80	—	0.154
18	0.554	0.546	42	0 290	0.326	90	—	0.114
20	0.526	0.518	44	0.275	0.315	98	—	0.082
22	0.499	0.490	46	0.259	0.304	100	—	0.074

Tabelle des Gehaltes und spez. Gewichtes wss. Lsgg. von NH_3 bei 14° nach Carius (*Ann.* **99**, (1856) 164; *J. B.* **1856**, 309):

Proz. Amm.	Spez. Gew.	Proz. Amm.	Spez. Gew.	Proz. Amm.	Spez. Gew.	Proz. Amm.	Spez. Gew.	Proz. Amm.	Spez. Gew.	Proz. Amm.	Spez. Gew.
36	0.8844	30	0.8976	24	0.9133	18	0.9314	12	0.9520	6	0.9749
35	0.8864	29	0.9001	23	0.9162	17	0.9347	11	0.9556	5	0.9790
34	0.8885	28	0.9026	22	0.9191	16	0.9380	10	0.9593	4	0.9831
33	0.8907	27	0.9052	21	0.9221	15	0.9414	9	0.9631	3	0.9873
32	0.8929	26	0.9078	20	0.9251	14	0.9449	8	0.9670	2	0.9915
31	0.8953	25	0.9106	19	0.9283	13	0.9484	7	0.9709	1	0.9959

Tabelle nach LUNGE u. WIERNIK (*Z. angew. Chem.* **1889**, 181):

D.[15]	% NH_3	1 l enthält NH_3 bei 15°	Korrektion der Dichte für ± 1°	D.[15]	% NH_3	1 l enthält NH_3 bei 15°	Korrektion der Dichte für ± 1°
1.000	0.00	0.0 g	0.00018	0.940	15.63	146.9 g	0.00039
0.998	0.45	4.5	18	0.938	16.22	152.1	40
0.996	0.91	9.1	19	0.936	16.82	157.4	41
0.994	1.37	13.6	19	0.934	17.42	162.7	41
0.992	1.84	18.2	20	0.932	18.03	168.1	42
0.990	2.31	22.9	20	0.930	18.64	173.4	42
0.988	2.80	27.7	21	0.928	19.25	178.6	43
0.986	3.30	32.5	21	0.926	19.87	184.2	44
0.984	3.80	37.4	22	0.924	20.49	189.3	45
0.982	4.30	42.2	22	0.922	21.12	194.7	46
0.980	4.80	47.0	23	0.920	21.75	200.1	47
0.978	5.30	51.8	23	0.918	22.39	205.6	48
0.976	5.80	56.6	24	0.916	23.03	210.9	49
0.974	6.30	61.4	24	0.914	23.68	216.3	50
0.972	6.80	66.1	25	0.912	24.33	221.9	51
0.970	7.31	70.9	25	0.910	24.99	227.4	52
0.968	7.82	75.7	26	0.908	25.65	232.9	53
0.966	8.33	80.5	26	0.906	26.31	238.3	54
0.964	8.84	85.2	27	0.904	26.98	243.9	55
0.962	9.35	89.9	28	0.902	27.65	249.4	56
0.960	9.91	95.1	29	0.900	28.33	255.0	57
0.958	10.47	100.3	30	0.898	29.01	260.5	58
0.956	11.03	105.4	31	0.896	29.69	266.0	59
0.954	11.60	110.7	32	0.894	30.37	271.5	60
0.952	12.17	115.9	33	0.892	31.05	277.0	60
0.950	12.74	121.0	34	0.890	31.75	282.6	61
0.948	13.31	126.2	35	0.888	32.50	288.6	62
0.946	13.88	131.3	36	0.886	33.25	294.6	63
0.944	14.46	136.5	37	0.884	34.10	301.4	64
0.942	15.04	141.7	38	0.882	34.95	308.3	65

Ueber ähnliche Tabellen siehe O. WACHSMUTH (*Arch. Pharm.* [3] 8, (1876) 510); SMITH (*Chem. Ind.* **1883**, 2); OTTO (GRAHAM-OTTO, 5. Aufl., II, 2. Abt. S. 94); GRÜNEBERG (*Chem. Ind.* **12**, 97). Aeltere Tabellen von DALTON (*N. Syst.* 2, 230), H. DAVY (*Elem.* **1**, 241), URE (*Schw.* **32**, 58), RICHTER (*Stöchiometrie* **3**, 233), GRIFFIN (*Chem. Soc. Qu. J.* **3**, (1850) 206; *J. B.* **1850**, 291). Sie zeigen namentlich für die höheren Konzentrationen große Abweichungen voneinander und von den neueren oben gegebenen Zahlen.

Wärmemenge, welche beim Auflösen von NH_3 in W. frei wird, per Molekül: 8435 Kal., THOMSEN (*Ber.* **6**, (1873) 1533); 8820 Kal., BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 209); 8743 Kal., FAVRE. Nach STROMBECK (*Franklin Inst. J.* Dez. 1890 u. Jan. 1891) ist die Absorptionswärme von NH_3 bei der Lsg. in Wasser $\frac{Q}{P} = 505.3$ Kal., wenn Q die durch die Absorption von P g NH_3 erzeugte Wärmemenge bedeutet. S. auch eine Tabelle der Wärmeentw. beim Lösen von NH_3 in W. von P. CHAPPUIS (*Ann.* (*Wied.* **19**, (1883) 21).

Kontraktionsenergie für $NH_3 = 37$, bezogen auf die Kontraktion von 1 Gramm-Molekül Substanz mit 50 Gramm-Mol. W., HAGEMANN (*J. B.* **1886**, 77). Nach BROOM (*Ann. Phys. Beibl.* **10**, (1886) 604) zeigt konz. NH_3-Lsg. beim Verdünnen mit W. keine Kontraktion, sondern Ausdehnung.

Den Dampfdruck von wss. NH_3-Lsgg. verschiedener Konzentration (von 0 bis 35%) bei verschiedenen Temperaturen (0 bis 60°) bestimmte PERMAN (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 46, *C.-B.* **1901**, I, 812 und *J. Chem. Soc.* (*London*) **83**, (1903) 1168, *C.-B.* **1903**, II, 1303). Er fand, daß die Kurven, welche die Aenderungen des Druckes mit der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen zeigen, sich annähernd durch die Gleichung $p(100-c) = ac + bc^2$ wiedergeben lassen, (a und b sind Konstante, c ist die Konzentration des NH_3 in der Lsg.). Wenn $k = a + bc$ gesetzt wird, kann die Gleichung in die Form $p(100-c) = ck$ übergeführt werden (reziprok. dem Löslichkeitskoeffizient). Die Druckänderung bei gleichbleibender Konzentration wird ziemlich genau durch die Gleichung $\log p = \alpha + \beta t + \gamma t^2$ wiedergegeben. α, β und γ sind Konstante, von denen γ stets negativ ist. β hat den-

selben Wert wie die entsprechende Konstante im Ausdruck $\log b = \alpha' + \beta' t$ für die Menge des aus der wss. Lsg. entweichenden NH_3.

Teildrucke wss. NH_3-Lsgg. bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen. PERMAN:

Temperatur	% NH_3	Partialdruck des NH_3	Partialdruck des W.
0°	9.15	24.8	5.3
	19.62	82.5	3.0
19.9°	10.15	80.6	15.1
	19.14	215.6	12.3
40°	11.06	218.5	49.1
	20.85	576.1	37.8
60°	3.86	136.9	144.1
	11.31	475.8	130.4

Ueber den Einfluß neutraler Salze auf den Dampfdruck wss. NH_3-Lsgg. siehe GAUS (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 236); vgl. ferner KONOWALOW (*J. russ. phys. Ges.* **31**, 910, 985; *C.-B.* **1900**, I, 646, 938); RIESENFELD (*Z. physik. Chem.* **45**, (1903) 461).

Die wss. NH_3-Lsg. zeigt geringere Kompressibilitätskoeffizienten als W. allein; je konzentrierter die Lsg., desto kleiner die Kompressibilität. ISAMBERT (*Compt. rend.* **105**, (1887) 375). Für 1 l Flüssigkeit, das 330 l NH_3 gelöst enthielt, ergab sich bei 21.5° $\mu = 0.0000376$; als dieselbe Flüssigkeitsmenge nur 140 l NH_3 gelöst enthielt, wurde gefunden bei 20.4° $\mu = 0.0000387$. — Siehe auch NICHOLS u. WHEELER (*Phil. Mag.* [5] **11**, (1881) 72).

Die Geschwindigkeit des Entweichens aus Lsgg. von verschiedenen Konzentrationen weicht wesentlich vom HENRY-DALTON'schen Gesetz ab. PERMAN (*J. Chem. Soc.* (*London*) **67**, (1895) 868; *Ber.* **29**, (1896) 266 Ref.; *Proc. Chem. Soc.* **188**, 124; *C.-B.* **1898**, I, 656); KONOWALOW (*J. russ. phys. Ges.* **31**, (1900) 910, 985; *C.-B.* **1900**, I, 646, 938).

Die Diffussion des NH_3 durch W. steigt mit zunehmender Temperatur fast im umgekehrten Verhältnis zum Absorptionskoeffizienten. J. MÜLLER (*Ann.* (*Wied.*) **43**, (1891) 554; *Ber.* **24**, (1891) 611 Ref.). — Das Molekularvolumen des NH_3 in 14% wss. Lsg. wurde von TRAUBE (*Ber.* **25**, (1892) 2524) zu 24.1 berechnet.

Konz. wss. NH_3 leitet den Strom so schlecht wie reines W. Durch Zusatz von wenig $(NH_4)_2SO_4$ wird es leichter zersetzbar und liefert an der Kathode 3 bis 4 Vol. H auf 1 Vol. an der Anode auftretenden Stickstoffs, dem eine kleine, veränderliche Menge O beigemengt ist. FARADAY. Mit Eisenelektroden gibt konz. wss. NH_3 reinen N am positiven, H am negativen Pol; mit der dreifachen Wassermenge gemischt, entwickelt es auch O und bildet Ferrioxyd. HISINGER u. BERZELIUS. — Setzt man zu konz. NH_3-Lsg. W. zu, so steigt die Leitfähigkeit, und es gilt nach W. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 352) dann das Verdünnungsgesetz, nach welchem $\tan m = (v/v_0)^{0.4124}$ ist (m ist das auf das Maximum bezogene Leitungsvermögen, v die veränderl. Verdünnung (in Litern auf eine Gramm-Molekel), v_0 diejenige Verdünnung, bei welcher das molekulare Leitungsvermögen die Hälfte des Maximalwertes besitzt). — Nach KOHLRAUSCH (*Ann. Phys.* Beibl. **9**, (1885) 436) ist NH_3 in starker Lsg. ein Leiter niederer Ordnung, und nur in äußerster Verdünnung ein normaler Elektrolyt. Nach GOLDSCHMIDT (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 97) zeigt die Leitfähigkeit der wss. NH_3-Lsgg. ein Maximum. Die K-Werte sind stark veränderlich zwischen $0.23—22.4 \times 10^{-6}$ für 12.89 bezw. 0.0109 normale Lsgg. Wahrscheinlichster Wert der Dissoziationskonstanten ist 19×10^{-6}. — Das Stickstoffdefizit, das bei der Zers. von wss. NH_3 auftritt, rührt von der B. von Nitriten, oder bei Anwesenheit von Halogensalzen von Halogenstickstoff bzw. Hypochlorit usw. her. LOSANITSCH u. JOVITSCHITSCH (*Ber.* 29 (1896) 2436). Befindet sich wss. NH_3 in einer Röhre über Hg, welches durch einen Platindraht mit dem negativen Pol verbunden ist, während das Pt des positiven Pols in das wss. NH_3 taucht, so entwickelt sich am positiven Pol Sauerstoff, am negativen wird Ammoniumamalgam gebildet. BERZELIUS u. PONTIN (*Gilb.* **36**, (1810) 260). (Vgl. diesen Bd. S. 225.)

HARTLEY (*J. Chem. Soc.* (*London*) **77**, (1900) 318); *Proc. Chem. Soc.* **16**, 14) fand, daß auch das reinste käufliche NH_3 in wss. Lsg. im Spektroskop einen breiten Absorptionsstreifen (zwischen $\lambda = 2707$ und $\lambda = 2322$) zeigt, der vermutlich von Verunreinigung durch organische Verbb. herrührt.

Ueber die Ansichten betr. der Existenz des Ammoniumhydroxyds in der wss. Lösung s. u. Ammonium.

3. *Verdichtetes Ammoniak.* — Im tropfbaren Zustand farblose, sehr leicht bewegliche Fl., welche das Licht stärker bricht als W. und als ver-

flüssigter H_2S. FARADAY (*Quart. Journ. of Science* **19**, 16; *Schweigg. Journ.* **44**, 341; etc.) $D^0_0 = 0.6234$, JOLLY (*Ann.* **117**, (1861) 181); *J. B.* **1861**, 165); [$D^{10} = 0.74$, $D^{15.5} = 0.731$ nach älteren Angaben FARADAY's (1823 und 1845)]. $D^{-10.7} = 0.6502$, $D^0 = 0.6362$, $D^{1.1} = 0.6347$, $D^{5.4} = 0.6288$, $D^{10.4} = 0.6228$, $D^{16.5} = 0.6134$. ANDREEFF (*Ann.* **110**, (1859) 1). Setzt man ein Volumen bei 0° = 1, so ist es

bei	—10°	—5°	+5°	+10°	+15°	+20°
	0.9805	0 9900	1.0105	1.0215	1.0330	1.0450

Ueber DD., Volumänderungen und mittlere Ausdehnungskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen gibt LANGE (*Chem. Ind.* **21**, 191) für ein NH_3 von großer Reinheit folgende Tabelle:

Temperatur °C	D.	Volumveränderung $v_0 = 1$	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient	Temperatur °C	D.	Volumveränderung	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient
— 50°	0.6954	0.9119	—	30°	0.5918	1.0715	0.00257
— 45	0.6895	0.9197	0.00171	35	0.5839	1.0860	0.00271
— 40	0.6835	0.9277	0.00174	40	0.5756	1.1015	0.00285
— 35	0.6775	0.9395	0.00177	45	0.5671	1.1180	0.00299
— 30	0.6715	0.9443	0.00180	50	0.5584	1.1355	0.00313
— 25	0.6654	0.9529	0.00182	55	0.5495	1.1540	0.00326
— 20	0.6593	0.9617	0.00185	60	0.5404	1.1735	0.00338
— 15	0.6532	0.9708	0.00189	65	0.5310	1.1942	0.00353
— 10	0.6469	0.9802	0.00194	70	0.5213	1.2164	0.00380
— 5	0.6405	0.9899	0.00198	75	0.5111	1.2407	0.00499
0	0.6341	1.0000	0.00204	80	0.5004	1.2673	0.00428
5	0.6275	1.0105	0.00210	85	0.4892	1.2963	0.00458
10	0.6207	1.0215	0.00217	90	0.4774	1.3281	0.00491
15	0.6138	1.0330	0.00225	95	0.4652	1.3631	0.00527
20	0.6067	1.0451	0.00234	100	0.4522	1.4021	0.00572
25	0.5993	1.0579	0 00245				

Nach demselben ist

	bei 13—16.2°	36.3—37.3°	65—66°
die Drucksteigerung für 1°	17.5	16.0	12.5 Atm.
der Zusammendrückbarkeitskoeffizient	0.000128	0.000178	0.000304.

Als spezifische Wärme fand STROMBECK (*J. Franklin Inst.* Dezember 1890 und Jan. 1891; *J. B.* **1891**, 237) bei 8 Verss. im Mittel den Wert 1.22876. LUDEKING u. STARR (*Ber.* **26**, (1893) 359 Ref.) geben zwischen 0° und 46° im Mittel den Wert 0.886 an. ELLEAU u. ENNIS (*J. Franklin Inst.* **145**, 189; *C.-B.* **1898**, I. 1094) fanden die spez. Wärme zwischen 0° und 20° = 1.0206. —

$Kp_{749.3}$ = —33.7°, BUNSEN; Kp_{760} = —38.5°, REGNAULT (*J. B.* **1863**, 70); nach LOIR u. DRION —35.7°.

Die Dampfspannung beträgt bei 0° nach FARADAY 4.44, nach BUNSEN (*Ann.* (*Pogg.*) **46**, (1839) 95) 4.8 Atmosphären. REGNAULT (*J. B.* **1863**, 66) gibt folgende Tabelle:

bei —30°	866.09 mm		bei + 40°	11595.30 mm
„ —20°	1392.13 „		„ + 50°	15158.33 „
„ —10°	2144.62 „		„ + 60°	19482.10 „
„ 0°	3183.34 „		„ + 70°	24675.55 „
„ +10°	4585.03 „		„ + 80°	30843.09 „
„ +20°	6387.78 „		„ + 90°	38109.22 „
„ +30°	8700.97 „		„ +100°	46608.23 „

Aehnliche Tabellen über die Spannkraft siehe FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 279) [von 0° bis + 85°]; ferner BUNSEN (*Ann.* (*Pogg.*) **46**, (1839) 95) [von — 33.7° bis + 20°]. —

Die Verdampfungswärme beträgt nach STROMBECK (*Journ. Franklin Inst.* **131**, Juni 1891; *J. B.* **1892**, 307) —296.5 Kal., nach FRANKLIN u. KRAUS (*Americ. Chem. J.* **21**, (1899) 8) ca. —300 Kal. Siehe auch REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **24**, (1871) 375).

Als Brechungsindex fand BLEEKRODE (*Proc. R. S.* **37**, (1884) 339) den Wert 1.325. Nach demselben ist $\frac{n-1}{d} = 0.528$; $\frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{1}{2} = 0.327$.

Den elektrischen Strom leitet flüssiges NH_3 nur sehr schlecht (unter geringer Gasentw.), so daß KEMP, ferner HITTORF (*Ann.* (*Wied.*) **4**, (1878) 374) die Ansicht aussprach, die beobachtete Leitfähigkeit sei auf Verunreinigung (z. B. durch W.) zurückzuführen. Indessen fand C. FRENZEL (*Z. Elektrochemie* **6**, (1890) 477, 485, 493), daß auch ganz reines NH_3 Leitfähigkeit besitzt, wenn auch sehr geringe. Nach ihm beträgt sie bei -79.3^0 1.33×10^{-7} (Ohm^{-1} ccm^{-1}) und 1.47×10^{-7} bei -73.6^0, ist also 4 bis 5 mal so groß als diejenige des reinsten Wassers. Der Temperaturkoeffizient ist etwa 1.9 % für 1^0 Erwärmung. GOODWIN, DE HAY u. THOMPSON jun. (*Physical. Review.* 8, (1899) 38; *Z. Elektrochemie* **6**, (1889/90) 338) fanden als Leitfähigkeit 1.6×10^{-4} mit einem Temperaturkoeffizienten von 0.011×10^{-4} zwischen -30^0 und -12^0. Nach FRANKLIN u. KRAUS (*J. Americ. Chem. Soc.* **27**, 191) beträgt die spezifische Leitfähigkeit des flüssigen NH_3 bei -33^0 (dem Kp.) weniger als 0.01×10^{-6} Kohlrauscheinheiten. Nach FRENZEL (*Z. Elektrochemie* **6**, (1890) 477) ist die Leitfähigkeit einer Dissoziation nach den Gleichungen $NH_3 = \overset{-}{N}H_2 + \overset{+}{H}$; $NH_3 = \overset{--}{N}H + 2\overset{+}{H}$; $NH_3 = \overset{---}{N} + 3\overset{+}{H}$ zuzuschreiben.

DE. des flüssigen NH_3 bei $-34^0 = 22$, also erheblich kleiner als die des W. GOODWIN, DE KAY u. THOMPSON (*Z. Elektrochemie* **6**, (1889/90) 338).

In einer Mischung von festem CO_2 und Aether im Vakuum erstarrt das flüssige NH_3 zu weißen, durchscheinenden Kristallen. FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 278; *Berzel J. B.* **26**, 36); LOIR u. DRION (*Bull. Soc.* (*Paris*) **1860**, 184). Ein Teil erstarrt auch bei raschem Verdunsten neben H_2SO_4 im Vakuum unter Erniedrigung der Temperatur auf -85^0.

$F = -75^0$ (FARADAY); -77.05^0, mit Thermoelement gemessen, LADENBURG u. KRÜGEL (*Ber.* **32**, (1899) 1818). Erstarrungswärme: + 7.695 Kal. FORCRAND (*Compt. rend.* **134**, (1902) 708). Schmelzwärme: −1.838 Kal. MASSOL (*Compt. rend.* **134**, (1902) 653).

Die molekulare Siedepunktserhöhung ist etwa 3.4, also kleiner als die irgend eines anderen Lösungsmittels. FRANKLIN u. KRAUS (*Americ. Chem. J.* **21**, (1899) 8). Die Molekularassoziation (nach TRAUBE aus dem Molekularvolumen berechnet) scheint ebenso groß zu sein als die des Wassers und größer als die der Alkohole.

Ueber die Fähigkeit des flüssigen NH_3, die verschiedensten Elemente und Verbb. aufzulösen, siehe beim „chemischen Verhalten" S. 122.

V. *Chemisches Verhalten.* A. *Gasförmiges Ammoniak.* — 1. *Zersetzung durch Hitze.* NH_3-Gas zerfällt in seine Bestandteile, wenn es durch ein rotglühendes enges Glasrohr (PRIESTLEY) oder Porzellanrohr (Am. BERTHOLLET) geleitet wird. Nach DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **56**, (1863) 891; *Ann.* **127**, (1863) 274; *J.-B.* **1863**, 37) werden beim Durchleiten durch ein auf 1100^0 erhitztes Porzellanrohr 75.8% des Gases zerlegt. Nach CRAFTS (*Compt. rend.* **90**, (1880) 309; *Americ. Chem. J.* 2, (1880/81) 98) ist die Zers. bei 1300^0 im ersten Augenblick kaum merklich, steigt aber in 7—8 Minuten auf 30%. Sie ist bei Anwendung eines reinen Porzellanrohres äußerst gering und wird nur stärker, wenn es mit Porzellanstücken (oder Bimsstein, BOUIS (*Bull. Soc.* (*Paris*) **1859**, 106)) gefüllt ist. THÉNARD (*Schweigg. Journ.* **7**, 299). Sie beginnt bei Anwendung einer Eisen- oder Porzellanröhre oder einer mit Asbest gefüllten Glasröhre schon bei 500^0; bei 780^0 ist sie fast vollständig. Bei Verwendung von Glasgefäßen beginnt sie bei etwa 780^0. Auf den Grad des Zerfalls ist die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas durch die Röhren geleitet wird, von hohem Einfluß. RAMSAY u. YOUNG (*J. Chem. Soc.* (*London*) **45**, (1884) 88). Nach BONET u. BONFILL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **36**, (1852) 225; *Ann.* **84**, (1852) 236; *J. B.* 1852, 356) wirkt Anwesenheit von Kalk besonders fördernd, BOUIS konnte dagegen beim Ueberleiten über eine 80 cm lange, hellrotglühende Kalkschicht keine Zers. wahrnehmen.

Die Beimengung indifferenter Gase ist von Einfluß und schützt einen Teil des NH_3 vor Zers. Während von reinem Ammoniakgase bei lebhafter Rotglut 14.08 % zers. wurden, betrug diese Zers. bei Ggw. von Wasserdampf nur 0.35, von Quecksilberdampf 0.68 %. C. THAN (*Ann.* **131**, (1864) 129; *J. B.* **1864**, 77). — Die

Zers. durch Glühhitze erfolgt leichter bei Ggw. von Platin-, Silber- oder Golddraht, und besonders wenn das Rohr Kupferdraht, am vollständigsten und schnellsten, wenn es Eisendraht enthält. Diese Metalle verändern meistens nicht merklich ihr Gewicht, aber Kupfer und Eisen werden spröde. THÉNARD. AM. BERTHOLLET (*Gilb.* **30**, (1808) 378).

Bei 350° wird NH_3 durch Quecksilber nicht verändert. K. THAN. — Vgl. auch PERMAN u. ATKINSON (*Proc. R. S.* **74**, (1905) 110); BERTHELOT (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1153); A. H. WHITE u. MELVILLE (*J. Americ. Chem. Soc.* **27**, 373) und ferner bei den Stickstoffmetallen (Stickstoffeisen, Stickstoffkupfer usw.).

2. *Zersetzung durch Elektrizität.* — Läßt man elektrische Funken fortgesetzt durch möglichst trocknes Ammoniakgas schlagen, so verdoppelt es sein Volumen und wird in ein Gemenge von 3 Vol. H und 1 Vol. N verwandelt. 100 Vol. Ammoniakgas lieferten W. HENRY in früheren Versuchen 180 bis 199, in späteren 200 bis 204, C. L. BERTHOLLET 194 und AM. BERTHOLLET 204 Vol. zersetztes Gas, welches nach W. HENRY's früheren Versuchen in 100 Vol. 26.25 N gegen 73.75 Vol. H, nach seinen späteren 25 Vol. N und 75 Vol. H, nach AM. BERTHOLLET 24.5 Vol. N Stickstoff und 75.5 Vol. H enthielt. Auch ein elektrisch glühender Platindraht bewirkt die Zers. GROVE (*Ann.* **63**, (1847) 1; *J. B.* **1847** u. **1848**, 326), aber nur dann rasch und vollständig, wenn er spiralförmig gewunden und bis zum starken Weißglühen erhitzt wird. Der Zerfall unter letzteren Umständen ist offenbar nicht eine direkte Wirkung des elektrischen Stromes, sondern der hohen Temperatur des Platindrahtes. Siehe auch PLÜCKER (*Ann.* (*Pogg.*) **103**, (1857) 88; **105**, (1858) 67).

Der Funkenstrom der Elektrisiermaschine wirkt sehr langsam, rascher der Flammbogen, am sichersten und ohne Gefahr für das Eudiometer der Funkenstrom des RUHMKORFF'schen Induktionsapparates, welcher bei Anwendung von 3 bis 4 BUNSEN'schen Elementen die Zersetzung von 4 ccm Ammoniakgas in 4 Minuten vollendet. Hierbei zeigt der Funken anfangs violettes, blau umsäumtes, bei beendeter Zersetzung rein violettes Licht. H. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann.* **113**, (1860) 129; *J. B.* **1860**, 26). Selbst nach mehrstündigem Durchschlagen der Funken bleibt eine Spur NH_3, durch HCl nachweisbar unzersetzt. H. DEVILLE (*Compt. rend.* **60**, (1865) 317; *Arch. Pharm.* **135**, 204; *J. B.* **1865**, 61). Letztere Beobachtung, von vielen Vorgängern übersehen, ist zweifellos richtig und in der Umkehrbarkeit der Reaktion begründet. Vgl. unter „Bildung des NH_3", diesen B. Seite 199. —

Auch dunkle elektrische Endladungen wirken zersetzend. BERTHELOT u. A. W. HOFMANN (*Ber.* **23**, (1890) 3318). Kurzwellige, elektrische Strahlung zersetzt in 80 Minuten 10% des Gases. WARBURG u. REGENER (*Sitzungsber. Preuss. Akad.* **1904**, 1228).

Ueber die Elektrolyse der wss. Lsg. von NH_3 siehe d. B. S. 220.

3. *Verhalten gegen Sauerstoff.* — Ammoniakgas ist in atmosphärischer Luft unentzündlich, läßt sich jedoch, wenn es als feiner Strom in Sauerstoff eintritt, entzünden und brennt mit gelber Flamme. BERZELIUS. Leitet man durch sd. Ammoniakwasser einen raschen Sauerstoffstrom, so läßt sich die austretende Gasmischung anzünden und brennt mit grünlichgelber Flamme. A. W. HOFMANN (*Ann.* **115**, (1860) 285; *J. B.* **1860**, 111). Dieses Experiment ist jedoch nicht gefahrlos. In modifizierter Weise wurde es von HEINTZ (*Ann.* **130**, (1864) 102) und von K. KRAUT (*Ann.* **136**, (1865) 69; *Ber.* **20**, (1887) 1113) als Vorlesungsversuch empfohlen. S. auch M. ROSENFELD (*Ber.* **14**, (1881) 2102); OSSIPEF u. ILIEF (*J. russ. phys. Ges.* **26**; VALENTINI (*Gaz. chim.* **14**, (1884) 214); H. SCHULZE (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 37); F. BRANDSTÄTTER (*Z. physik.-chem. Unterr.* **9**, 171; *C.-B.* **1896**, II, 411). — Ein Sauerstoffstrom, der in einem mit NH_3 gefüllten Raum eintritt, läßt sich entzünden und brennt weiter. HEINTZ (*Ann.* **130**, (1864) 102; *J. B.* **1864**, 161); LUPTON (*Chem. N.* **37**, (1878) 36; *J. Chem. Soc.* (*London*) **33**, (1878) 95); HODGKINSON u. LOWNDES (*Chem. N.* **58**, (1888) 27). — Ein Gemisch von 2 Vol. NH_3 und wenigstens 1 bis 6 Vol. O verpufft beim Durch-

schlagen des elektrischen Funkens. Mit überschüssigem Sauerstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, liefert Ammoniakgas unter Verpuffung HNO_3. FOURCROY. — Mit Luft gemengtes NH_3 vergrößert die Flamme eines brennenden Körpers ohne die Entzündung fortzupflanzen; es verpufft bei keinem Mischungsverhältnis durch den elektrischen Funken, doch veranlaßt letzterer bei fortgesetztem Hindurchschlagen eine langsame Verbrennung. W. HENRY. — Ein Gemenge von NH_3 und Luft liefert im glühenden Rohr wenig NO und NO_2. KUHLMANN.

Platinschwamm wirkt in der Kälte auf ein Gemisch von gleichen Raumteilen NH_3 und O nicht ein; bei Zusatz von Knallgas erglüht das Platin und bewirkt die Verbrennung des NH_3. DÖBEREINER (*Ann.* **1**, (1832) 29). Er bewirkt bei 193° in einem Gemenge gleicher Volumina NH_3 und O langsame Wasserbildung. W. HENRY (*Ann. Phil.* 25, 424). Dagegen erglühen nach K. KRAUT (*Ann.* **136**, (1865) 69) sowohl Platinschwamm wie platinierter Asbest unter B. von NH_4NO_2 und NO_2, wenn ein Gemisch von Luft bzw. O mit NH_3 darüber geleitet wird. Nach SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **70**, (1856) 129; *J. B.* **1856**, 311) bildet eine nicht ganz zum Glühen erhitzte Platindrahtspirale in ammoniakalischer Luft weiße Nebel von NH_4NO_2. Hängt man die erhitzte Platinspirale über NH_3-Wasser von 20% auf und leitet O zu, so gerät das Pt in lebhaftes Glühen und füllt die Kochflasche mit weißen Dämpfen von NH_4NO_2, dann mit roten von NO_2; auch belegt sich das Glasrohr, durch welches der Sauerstoff eintritt, meistens mit einer dicken Kruste von NH_4NO_2. KRAUT (*Ann.* **136** (1865) 69; *J. B.* **1865**, 156; siehe auch *Ber.* **20**, (1887) 1113). S. auch A. KLAGES (*Chem. Ztg.* 22, 449). — Platinmohr verliert im NH_3 seine Zündkraft, bewirkt jedoch, daß das okkludierte NH_3 mit Luftsauerstoff W. bildet. DÖBEREINER (*Ann.* **1** (1832) 29).

Nach T. P. BLUNT (*J. B.* **1880**, 1139) zersetzt sich ein Gemisch von NH_3 und Luft im Dunkeln infolge von Ozonbildung, hält sich dagegen im Licht unverändert.

Beim Verbrennen von alkoh. NH_3 wird nach JONES (*Ann.* 82, (1852) 368; *J. B.* **1851**, 323) HNO_3 gebildet.

Ozon wirkt auf trocknes NH_3 nicht ein. JLOSVAY V. NAGY-JLOSVA *Ber.* **27**, (1894) 3500).

4. *Verhalten gegen andere elektronegative Elemente.* — a) Mit glühender Kohle bildet gasf. Ammoniak NH_4CN und Stickstoff. CLOUET. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 111; *J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 232). $2NH_3 + C = NH_4CN + 2H$. Dabei treten keine Kohlenwasserstoffe auf. WELTZIEN (*Ann.* **132**, (1864) 224). Leitet man NH_3 zugleich mit CO_2 über erhitztes Kalium, so wird KCN gebildet. DELBRÜCK (*J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 161). Vgl. auch KÜHLMANN (*Ann.* **38**, (1841) 62). — b) Mit Bor bildet es bei Glühhitze unter Feuererscheinung Nitrid und Wasserstoff. DEVILLE u. WÖHLER (s. bei Bor). — c) Phosphor sublimiert im Ammoniakgase, ohne NH_3 zu absorbieren. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* **67**, (1838) 229). BÖCKMANN u. VOGEL beschrieben ein so dargestelltes Phosphoroxydammoniak, s. dieses Bd. I, 2. — Mit Phosphordämpfen durch ein glühendes Rohr geleitet, bildet sich Phosphorwasserstoff und Stickstoff. FOURCROY. — Trockner Phosphor absorbiert langsam etwas NH_3 und verwandelt sich dabei in einen dunklen, spröden Körper. Beim Erwärmen von P mit alk. NH_3 bildet sich eine Verb. von Phosphoroxyd mit NH_3, die als schwarzes, klebendes Häutchen ausfällt. FLÜCKIGER (*J. Pharm. Chim.* [3] **45**, (1864) 453). — d) Trockner Schwefel absorbiert NH_3 und gibt beim Erhitzen mit demselben Ammoniumsulfid und N. JONES (*J. Chem. Soc.* (*London*) **1**, (1876) 641). Werden Schwefeldampf und NH_3 zusammen durch ein glühendes Rohr geleitet, so entsteht H, N, und ein kristallinisches Gemenge von Ammoniummono- und polysulfid. FOURCROY. — Auf Selen wirkt NH_3-Gas nicht ein. FLÜCKIGER (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 398). — e) Fluor reagiert mit Ammoniakgas unter Feuererscheinung (MOISSAN). In Chlor verbrennt NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur mit roter und weißer Flamme zu N und NH_4Cl nach: $8NH_3 + 3Cl_2 = 6NH_4Cl + N_2$). Ueber einen Apparat zur Demonstration siehe A. VALENTINI (*Gaz. chim.* **14**, (1884) 214). Auf flüssiges und stark gekühltes Cl wirkt es sehr heftig ein. DONNY u. MARESKA (*Compt. rend.* **20**, (1845) 817; *Ann.* 56 (1845) 160). —

Brom bildet N und NH_4Br. BALARD. — Jod reagiert mit gasförmigem NH_3 in der Kälte unter B. einer zähen Fl. von metallischem Glanz, die durch W. in NH_4J, Jodstickstoff und H zersetzt wird. BINEAU (*Compt. rend.* **19**, (1844) 762). Bei Ggw. von A. zersetzt Jod das NH_3 unter B. von NH_4J, Dijodamin und Jodstickstoff. (S. Stickstoff und Jod.) SEAMON (*Chem. N.* **44**, (1881) 188) erhielt durch Einw. von trocknem NH_3 auf trocknes Jod und darauffolgende Absorption des überschüssig aufgenommenen NH_3 durch Stehenlassen neben konz. H_2SO_4 in gut verschlossenen Gefäßen Jodammoniumjodid, NH_3J_2, eine schwarze, glänzende Fl. (s. d.). Nach RASCHIG (*Ann.* **241**, (1887) 253) entstehen bei der Einw. von J auf gasförmiges NH_3 im trocknen Zustand verschiedene Verbb. je nach der Temperatur.

5. *Verhalten gegen Oxyde elektronegativer Elemente und Säuren.* — a) Lsgg. von NaOBr, $Ba(OBr)_2$ oder mit Brom und Natronlauge vermischte Lsgg. von NaOCl entwickeln aus NH_3 und Ammoniumsalzen allen Stickstoff als Gas. W. KNOPP's Azotometer (*C.-B.* **1860**, 244, 257 u. 534; **1870**, 294). Bei der Einw. von Hypochloriten auf NH_3 treten Zwischenprodukte (Hydrazin, Hydroxylamin) auf. J. THIELE (*Ann.* **273**, (1892) 160). — Mit HOCl verpufft das NH_3-Gas heftig unter Freiwerden von viel Chlor; konz. wss. HOCl. zers. unter Licht- und Wärmeentw. zu N und Cl. BALARD. — Cl_2O_4 liefert mit NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur N, NH_4Cl und NH_4ClO_3. STADION. — J_2O_5 wirkt bei mittlerer Temperatur nicht ein; bei schwachem Erwärmen beginnt eine lebhafte, freiwillig fortschreitende Reaktion, bei welcher Jod, N und W. gebildet wird. A. DITTE (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **13**, 319; *Ann.* **156**, (1870) 337).

b) Mit SO_2 soll sich nach älteren Angaben NH_4HSO_3 oder Sulfitammon bilden. Nach DIVERS u. OGAWA (*Proc. Chem. Soc.* **16** (1900) 38; *C.-Bl.* **1900**, I, 651) verbindet sich NH_3 und SO_2 bei niedriger Temperatur nicht, wenn die Gase ganz trocken sind. — Je nach den Mengenverhältnissen entstehen zweierlei Substanzen: bei Ueberschuß von SO_2 ein kanariengelber, kristallinischer, sehr hygroskopischer Körper SO_2NH_3, der durch Spuren von Feuchtigkeit in ein weißes Pulver von wechselnder Zus. übergeht; bei Ueberschuß von NH_3 dunkelrote Kristalle oder rote, harte, kristallinische Massen, welche die Zus. $SO_2(NH_3)_2$ besitzen und weniger hykroskopisch sind. Beide Körper bilden sich nur bei Anwendung guter Kühlung. SCHUMANN (*Z. anorg. Chemie* **23**, (1900) 43). — Beim Einleiten von SO_2 in eine trockne, äth. NH_3-Lsg., entsteht Ammoniumamidosulfit $NH_4.SO_2NH_2$. DIVERS u. OGAWA (*J. Chem. Soc.* (*London*) **77**, (1900) 327). Mit SO_3 entsteht pyrosulfamins. oder sulfamins. Ammon. Siehe diese Verbb. — Selendioxyd zers. sich beim Erhitzen mit NH_3 unter B. von W., Se und N nach: $4NH_3 + 3SeO_2 = 6H_2O + 3Se + 4N$. A. MICHAELIS (*Zeitschr. Chem*, [2] **6**, 466).

c) Ein Gemenge von N_2O mit NH_3 ($^1/_7$ bis höchstens $^3/_4$ NH_3 enthaltend) verpufft beim Durchschlagen des elektrischen Funkens zu W., N, O und bei überschüssigem N_2O zu wenig NO_2. W. HENRY. BISCHOF (*Schw.* **43**, 257). Bei gewöhnlicher Temperatur und bei mäßiger Hitze wirkt N_2O auf NH_3 selbst in Ggw. starker und wasserentziehender Basen nicht ein, hingegen bei Anwesenheit von metallischem Na, indem zuerst $NaNH_2$ entsteht, das beim Erhitzen mit N_2O stickstoffwasserstoffsaures Natrium liefert. WISLICENUS (*Ber.* **25**, (1892) 2084). — Mit der passenden Menge NO vermischt, verpufft NH_3 durch den elektrischen Funken. W. HENRY. Bei gewöhnlicher Temperatur vermindert sich ein Gemenge gleicher Vol. NH_3 und NO im Verlauf eines Monats um die Hälfte, ohne schon völlig zers. zu sein; es bildet sich N und wahrscheinlich auch N_2O. GAY-LUSSAC. — Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich NH_3 schnell und heftig mit tropfbarem oder gasförmigem N_2O_4 bzw. NO_2 unter Entw. von N und N_2O. DULONG.

Möglichst trocken und luftfrei zers. sich beide Gase beim Vermischen unter starker Wärmeentw. in N, W. und NH_4NO_2; auch erhält man wegen B. von W. und nicht völliger Abwesenheit von Luft eine Spur N_2O und NH_4NO_3. Soubeiran (*J. Pharm.* **13**, (1827) 329). ($8NH_3 + 6NO_2 = 2NH_4NO_2 + 8H_2O$). — Entzündet man NH_3-Gas, das unter dem entsprechenden Druck aus einer Spitze ausströmt, in einer Atmosphäre von Salpetersäure, so brennt es mit schön gelber Flamme weiter. P. T. Austen (*J. B.* **1899**, 333).

d) Mit P_2O_5 erzeugt NH_3 Pyrophosphordiaminsäure H. Schiff, Leverrier's Phosphorsuboxyd in lockerer Verb. mit NH_3. Biltz (*Ber.* **27**, (1894) 1258). Ganz trockenes NH_3 reagiert mit P_2O_5 nicht, vorausgesetzt daß letzteres ganz rein ist und keine Spur HPO_3 enthält. Baker (*Proc. Chem. Soc.* **1893**, 129; **1897/98**, 99; *Ber.* 27, (1894) 560 Ref.; *C.-B.* **1898**, II, 82). Baker erklärt damit abweichende Resultate Gutmann's (*Ann.* **299**, (1898) 267). — Durch Einw. von NH_3 auf P_2O_3 (gel. in Benzol oder Al.) und Verdunstenlassen des Lösungsmittels entsteht eine feste Substanz, wahrscheinlich das Diamid der phosphorigen S. und das Ammoniumsalz derselben. Thorpe u. Tutton (*Proc. Chem. Soc.* **1891**, I, 1019; *Ber.* **25**, (1892) 366, Ref.) (s. bei Phosphor).

e) Mit wasserfreiem CO_2 bildet NH_3-Gas Ammoniumkarbamat, bei höherer Temperatur Harnstoff und $(NH_4)_2CO_3$. Davy u. Rose; Drechsel (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, (1875) 417; **16**, (1877) 169, 180); Hofmeister (*J. prakt. Chem.* [2] **14**, (1876) 173). Bei Abwesenheit jeder Spur von Feuchtigkeit erfolgt keine Rk. Hughes u. Soddy (*Chem. N.* **69**, (1894) 138; *Ber.* **27**, (1894) 726 Ref.).

6. *Verhalten gegen Chloride elektronegativer Elemente und Säurechloride.* — a) Läßt man auf kleine Mengen SCl_2, welche sich in einem geräumigen Gefäß befinden, kalt gehaltenes NH_3-Gas langsam einwirken, so entstehen braunrote, oder bei mehr NH_3 hellzitronengelbe Flocken, welche auf 1 Mol. SCl_2 2 und 4 Mol. NH_3 enthalten. Soubeiran's „Chlorure de soufre ammoniacal" und „biamoniacal". S. beim Chlorschwefelstickstoff. Es entstehen auch bei gemäßigter Einw. des NH_3 von Anfang an Gemenge, und zwar zunächst von NH_4Cl,S_2Cl_2 und Chlorschwefelstickstoff ($5SCl_2 + 8NH_3 = 6NH_4Cl + S_2Cl_2 + N_2S_2.SCl_2$ oder $9SCl_2 + 16NH_3 = 12NH_4Cl + 2S_2Cl_2 + 2N_2S_2.SCl_2$), bei weiterer Einw. des NH_3 von NH_4Cl, Schwefelstickstoff und S ($3SCl_2 + 8NH_3 = 6NH_4Cl + N_2S_2 + S$); bei Ggw. von Feuchtigkeit oder beim Erwärmen wird auch in CS_2 unl. Schwefel sowie Sulfitammon gebildet. Leitet man NH_3 zu SCl_2, welches in 8 bis 10 T. CS_2 gelöst ist, so scheidet sich rot oder braun gefärbtes NH_4Cl aus, während Schwefel und Schwefelstickstoff gel. bleiben. Fordos u. Gélis (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, (1851) 385; *J. B.* **1851**, 314). — S_2Cl_2 bildet im NH_3-Gas nach Martens (*J. chim. méd.* **13**, 430) $(NH_3)_4,S_2Cl_2$ (Halb-Chlorschwefelammoniak), nach Fordos u. Gélis wird S_2Cl_2 durch NH_3 wie SCl_2, doch unter Abscheidung von mehr S zers. — Leitet man NH_3 in gekühltes Thionylchlorid, so entstehen weiße Nebel von NH_4Cl, dann gelbe Kristalle, auch färbt sich die Wandung des Kolbens grünlich und an den oberen Teilen rot. Die erzeugte gelbweise M. enthält durch CS_2 ausziehbaren Schwefelstickstoff und ein Prod., welches mit W. in Schwefel Schwefelstickstoff, tetrathions., trithions. Ammonium und andere Verbb. zerfällt. Thionylamid $(NH_2)_2SO$, welches Schiff (*Ann.* **102**, (1857) 113) so zu erhalten glaubte, wird nicht gebildet, auch freier S nicht abgeschieden, aber vielleicht Chlorschwefelstickstoff, aus dem obige Prodd. durch W. entstehen. A. Michaelis (*Zeitschr. Chem.* [2] **6**, 460). — Wird Sulfurylchlorid, welches mit Aethylenchlorid gemischt worden ist, in der Kälte mit trockenem NH_3 gesättigt, so entsteht ein pulvriges, weißes Gemisch von Sulfamid und NH_4Cl nach: $SO_2Cl_2 + 4NH_3 = 2NH_4Cl + (NH_2)_2SO_2$. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* **69**, (1838) 170; *J. prakt. Chem.* **18**, (1839) 98). (S. Näheres unter Schwefel.) — Leitet man zu stark gekühltem Pyrosulfurylchlorid sehr langsam NH_3, so daß sich das Prod. nicht erhitzt, läßt es gesättigt und zerrieben mehrere Monate mit NH_3-Gas in Berührung, so bildet sich eine weiße, wenn Erhitzung eintrat, gelbe (durch Gehalt an Sulfitammon) M. mit 20.35 % S,

22.24 % Cl (berechnet für $S_2O_5Cl_2,4NH_3$ 22.65 % S, 25.05 % Cl), das frühere schwefelsaure Chlorschwefelammoniak. H. ROSE (*Ann.* (*Pogg.*) **44**, (1838) 281; *Berzel. J. B.* **19**, 203) (s. bei Schwefel). — $SeCl_4$ bildet bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem, durch Luft etwas verdünntem NH_3 unter heftiger Reaktion Se, NH_4Cl, N und H, bei Kühlung (Kältemischung) unter bedeutender Volumvergrößerung eine braune M., bestehend aus Stickstoff-Selen und NH_4Cl. EPENSCHIED (*Ann.* **113**, (1860) 101). — $SeOCl_2$ gibt Se und N neben SeO_2 und NH_4Cl. MICHAELIS (*Zeitschr. Chem.* **1870**, 464). $TeCl_4$ reagiert mit trockenem NH_3 bei 200 bis 250°, nach: $4TeCl_4 + 16NH_3 = 3Te + 12NH_4Cl + 2N_2$. Bei 0° entsteht $TeCl_4.3NH_3$. METZNER (*Compt. rend.* **124**, (1897) 32).

b) PCl_3 absorbiert NH_3 sehr rasch unter B. weißer Nebel und unter starker Wärmeentw., nimmt 5 Moleküle (4 Mol. nach PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 321) auf und wird, wenn Erhitzung vermieden wird, zu einer weißen, andernfalls zu einer bräunlichen M., dem früheren Dreifach-Chlorphosphor-Ammoniak (siehe dies). Erhitzt sich die M. bei der Absorption des NH_3, oder wird nach derselben im CO_2-Strom erhitzt, so entweicht NH_3, H und Phosphor, während 21.27 % des angewandten Chlorphosphorammoniaks, also 4/5 des darin enthaltenen Phosphors, als Phospham zurückbleiben. H. ROSE (*Ann.* (*Pogg*). **24**, (1832) 308; **28**, (1833) 529). — Stark gekühltes PCl_5 absorbiert langsam hinzutretendes NH_3 fast gar nicht; bei weniger starkem Kühlen erfolgt die Absorption unter starker Erhitzung, und es werden wechselnde Mengen NH_3 aufgenommen, so daß die entstehende M., das Phosphorchlorid-Ammoniak, zwischen 55.94 und 73.55 % Cl enthält. H. ROSE. Das Prod. enthält NH_4Cl, auch wenn es bei guter Kühlung dargestellt ist. LIEBIG u. WÖHLER (*Ann.* **11**, (1834) 139). Es ist ein Gemisch von Chlorophosphamid $(NH_2)_2PCl_3$ und NH_4Cl, nach $4NH_3 + PCl_5 = (NH_2)_2PCl_3 + 2NH_4Cl$ gebildet; leitet man das NH_3 über PCl_5, das ein langes und weites Glasrohr füllt, so entweicht HCl. GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **18**, (1846) 1888). — Bei Einw. von NH_3 auf PCl_5 wird auch Chlorphosphorstickstoff gebildet, LIEBIG u. WÖHLER, und zwar sowohl bei Anwendung von trockenem wie feuchtem NH_3. GLADSTONE. — $POCl_3$ erwärmt sich bei langsamem Zuleiten von NH_3 und wird zu einer festen, weißen M., welche bei Anwendung von völlig trockenem NH_3 und bei vollständigem Sättigen ein Gemenge von NH_4Cl und in W. unlöslichem Phosphortriamid ist: $POCl_3 + 6NH_3 = (NH_2)_3PO + 3NH_4Cl$. SCHIFF (*Ann.* **101**, (1857) 300). Bei 0° nimmt $POCl_3$ zunächst 22.15 % oder 2 Mol. NH_3 auf, indem sich ein festes, weißes Gemenge von Amidophosphoroxychlorid und NH_4Cl bildet ($POCl_3 + 2NH_3 = NH_2.POCl_2 + NH_4Cl$); dieses entwickelt nach einigem Stehen wieder den Geruch nach $POCl_3$, nimmt bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 100° nochmal 2 Mol. NH_3 auf und geht dabei in ein Gemisch von Diamidophosphoroxychlorid und NH_4Cl über. GLADSTONE (*J. B.* **1849**, 259). $POCl_3 + 4NH_3 = (NH_2)_2POCl + 2NH_4Cl$. — PBr_3 verhält sich dem PCl_3 analog. H. ROSE (*Ann.* (*Pogg.*) **28**, (1833) 549).

c) BFl_3 bildet mit trockenem NH_3 festes, unzersetzt sublimierbares BFl_3,NH_3 und zwei dickflüssige Verbb. $BFl_3,2NH_3$ und $BFl_3,3NH_3$. DAVY. — BCl_3 vereinigt sich mit NH_3 unter starker Erwärmung zu weißem $BCl_3.3NH_3$, das mit W. in NH_4Cl und Ammoniumborat zerfällt. Auch BBr_3 bildet mit trockenem NH_3 eine weiße Verb., die mit W. zerfällt. NICKLES (*Compt. rend.* **60**, (1865) 800); GAUTIER (*Compt. rend.* **63**, (1866) 920).

d) Gasförmiges NH_3 liefert mit den Arsentrihalogeniden weißes $AsFl_3,5NH_3$; schwach gelbes $AsCl_3,4NH_3$ (nicht $3NH_3$, [PERSOZ]) oder $(AsCl_3)_2,7NH_3$ (ROSE); strohgelbes $AsBr_3,3NH_3$; weißes $AsJ_3.4NH_3$, welches unter Entwicklung von Wärme noch mehr NH_3 aufnehmen kann und bei

0° damit gesättigt eine Flüssigkeit, annähernd $AsJ_3,12NH_3$, gibt. Besson (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1258; *Ber.* **23**, (1890) 549 Ref.).

e) $SiCl_4$ gibt mit NH_3 eine weiße M. $SiCl_4,6NH_3$. Persoz (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 319). Lengfeld (*Americ. Chem. J.* **21**, (1899) 531) gibt an, man erhalte Siliciumtetramin $Si(NH_2)_4$. Siehe auch Joannis (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1106); Hugot u. Vigouroux (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1670). Aus Si_2Cl_6 entsteht eine feste, weiße M. Besson (*Ber.* **23**, (1890) 274 Ref.; *Compt. rend.* **110**, (1890) 516). $SiBr_4$ gibt $SiBr_4,7NH_3$, farblos, amorph. $SiCl_3J$ gibt $(SiCl_3J)_2,11NH_3$. Besson (*Compt. rend.* **112**, (1891) 611).

f) Auf $COCl_2$ wirkt NH_3 lebhaft ein unter B. von Harnstoff und NH_4Cl (Davy; Regnault; Hofmann (*Ann.* **70**, (1849) 139); Nathanson (*Ann.* **98**, (1856) 287). Nach Bouchardat (*Ann.* **154**, (1870) 354; *Compt. rend.* **69**, (1869) 961) entsteht dabei neben diesen Verbb. auch $(NH_4)_2CO_3$, ferner in geringen Mengen auch das Ammoniumsalz der Cyanursäure und Melanursäure.

7. Trockenes CrO_2Cl_2 gibt mit NH_3 braunes CrO_3,Cr_2O_3. Rideal (*J. Chem. Soc.* (*London*) **49**, (1881) 367). Bei der Einw. von NH_3 auf $KCrO_3Cl$ entsteht $K_2Cr_2O_7,(NH_4)_2Cr_2O_7$ und etwas Cr_2O_3. A. Leist (*J. prakt. Chem.* [2] 5, 1872) 332).

8. *Verhalten des gasförmigen NH_3 gegen Sulfide und Sulfochloride elektronegativer Elemente.* — a) Phosphortrisulfid absorbiert NH_3 sehr langsam; die Absorption ist erst nach einem halben Jahr beendet. Es bildet sich eine gelbliche, feste Verb. $(NH_3)_2P_2S_3$, Bineau (*Ann. Chim. Phys.* **70** (1839) 265; *Berzel. J.* **20** [2] 137). — b) $PSCl_3$ erhitzt sich im trockenen NH_3, wird fest und nimmt nach Baudrimont 30 % NH_3, nach Gladstone u. Holmes bei 0° wie bei höherer Temperatur gegen 40 %, nach Chevrier 60 % auf. Also 3, 4 oder 6 Moleküle. Dabei bildet sich: ein festes, gelbes Produkt, welches beim Erhitzen $(NH_4)_2S$ und NH_4Cl abgibt und einen festen, durch HNO_3 kaum angreifbaren Rückstand hinterläßt (Baudrimont); eine weiße, zusammengebackene M., welche sich in W. zu NH_4Cl und Thiophosphodiaminsäure löst. Gladstone u. Holmes. Nach H. Schiff und nach Chevrier wird unl. Sulfophosphortriamid gebildet.

c) CS_2 löst sich sehr reichlich in absol. A., der mit NH_3 gesättigt ist. Die Lsg. bleibt auch bei großem Ueberschuß an CS_2 alkalisch, wird selbst bei Luftabschluß schnell gelb, dann braun und nimmt den Geruch von H_2S an. Nach 10 bis 30 Minuten bilden sich gelbe, federförmige Kristalle von Ammoniumsulfokarbonat, hierauf glänzendere Kristalle von Ammoniumsulfokarbamat, (Zeise's hydrothiokarbons. Ammon), während sich die des ersteren Salzes vermindern. Zeise. Bei gewissen Mischungsverhältnissen erscheinen nur Kristalle von $NH_4S.CS.NH_2$ (s. dieses). E. Mulder. Die übrige alkoh. Fl. enthält noch viel $NH_4S.CS.NH_2$ und Ammoniumpolysulfid gelöst. Bei der Dest. und beim Eindunsten an der Luft entsteht Ammoniumsulfid, krist. Schwefel und eine Lsg. von Ammoniumrhodanid (Zeise's hydrothio-schwefelblausaures Ammon) Zeise (*Schw.* **41** 98; *Berzel. J. B.* 4, 96). Diese Prodd. entstehen gleichzeitig, die ersteren beiden besonders bei w. konz. Lsg. und NH_3-Ueberschuß; das letztere, wenn der abs. A. weniger NH_3 enthält, wenn CS_2 vorherrscht und die Temperatur 10 bis 15° beträgt, nach: $2CS_2 + 4NH_3 = (NH_4)_2CS_3 + NH_4SCN$ bzw. $CS_2 + 2NH_3 = NH_4S.CS.NH_2$. Debus (*Ann.* **73**, (1849) 26; *J. B.* 1849, 350). Die spätere Abnahme des $(NH_4)_2CS_3$, die Zunahme des Sulfokarbamats und B. von Sulfid ist vielleicht durch Einw. von NH_3 auf $(NH_4)_2CS_3$ zu erklären. Zeise. $(NH_4)_2CS_3 + 2NH_3 = NH_4S.CS.NH_2 + (NH_4)_2S$. Nach Kraut ist diese Annahme wegen der entsprechenden Umwandlung des $(NH_4)_2CO_3$ in Ammoniumkarbonat sehr wahrscheinlich. — Durch Einleiten von NH_3 verwandelt sich CS_2 unter langsamer Absorption in ein schwach gelbes, im trockenen Zustand sublimierbares, amorphes Pulver, welches begierig W. anzieht, dabei erst pomeranzengelbe (von $(NH_4)_2CS_3$ herrührende), dann zitronengelbe Färbung annimmt und sich in NH_3, H_2S und CO_2 verwandelt. Berzelius und Marcet. Bei 24 Stunden langer Berührung von CS_2 mit viel überschüssigem NH_3 setzten sich gelbe, nicht unverändert sublimierende Nadeln und eine amorphe Substanz ab. Die wss. Lsg. dieser Körper entwickelt mit SS. H_2S und enthält auch NH_4CNS. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* [3] **22**, (1848) 103; *J. B.* **1847** und **1848**, 586). S. auch Ch. Heys van Zouteveen (*C.-B.* **1870**, 821) über Einw. v. NH_3 auf

CS_2-Dampf. — d) COS gibt mit alkoh. NH_3 die Verb. $NH_2.CO.SNH_4$, die sich in Harnstoff, H_2S, CO_2 und NH_3 zersetzt. BERTHELOT. SCHMIDT (*Ber.* **10**, (1877) 191).

9. *Verhalten der Metalle.* — Einige Metalle (Mg, Fe) werden durch Glühen im NH_3-Gas in Stickstoffmetalle verwandelt oder bewirken (Au, Pt, Ag, Cu) bei höherer Temperatur einen Zerfall des NH_3 in N und H (s. oben unter 1 a). — Li, Na, K, Rb, Ca vermögen durch Einw. von NH_3 in der Wärme oder auch schon bei gewöhnlicher Temperatur Metallamide z. B. vom Typus NH_2Me^I zu bilden. Nach MOISSAN (*Compt. rend.* **127**, (1898) 685) entsteht dabei intermediär ein blaugefärbtes Anlagerungsprod. (substituiertes Ammonium) des Metalls an NH_3. Näheres s. bei den einzelnen Metallamiden und Metallen, sowie bei Ammonium.

10. Mit vielen Metalloxyden zers. sich NH_3, oft schon unterhalb Glühhitze unter B. von W., N und reduziertem Metall oder niederem Oxyd, zum Teil auch unter Auftreten von NO oder NO_2 (siehe dort). In anderen Fällen werden Stickstoffmetalle (Ti, Fe, Cu) oder stickstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Verbb. erhalten (WO_3, HgO). Vgl. bei den verschiedenen Metallen.

11. Erhitztes Na_2O_2 reagiert mit trockenem NH_3 hauptsächlich nach: $2NH_3 + 3Na_2O_2 = 6NaOH + N_2$. Nebenbei wird auch $NaNO_2$ und $NaNO_3$ gebildet. Aehnlich wirkt BaO_2. MnO_2 gibt Mn_2O_3, N und W. PbO_2 gibt ebenfalls N, außerdem NH_4NO_2 und NH_4NO_3. O. MICHEL u. E. GRANDMONGIN (*Ber.* **26**, (1893) 2565).

12. Mit Säuren unter Bildung von Ammoniumsalzen (s. bei diesen).

13. Mit Metallsalzen unter B. von Metallammoniaksalzen (s. bei den einzelnen Metallen und auf diesen Bd. S. 221.

14. NH_4NO_3 absorbiert bei allen Temperaturen zwischen -15^0 und $+25^0$ lebhaft NH_3 unter Verflüssigung des Salzes. Die Zus. der entstandenen farblosen Fl. ist abhängig von der Temperatur; bei -10^0 ist sie $NH_4NO_3 + 2NH_3$; erstarrt nicht in einer Kältemischung. D = 1.05. Beim Erwärmen entweicht NH_3 und es bildet sich bei 28.5° eine feste Verb. NH_4NO_3, NH_3. DIVERS (*Chem. N.* **27**, (1873) 37; *Proc. R. S.* **21**, (1873) 109; *Compt. rend.* **77** (1873) 778); RAOULT (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1261). = Auch andere Ammoniumsalze scheinen die Fähigkeit zu besitzen sich mit NH_3 zu verbinden. TROOST (*Compt. rend.* **88**, (1879) 578; **92**, (1881) 715; **94**, (1882) 789) beschreibt $NH_4Cl,3NH_3$, — $NH_4Cl,6NH_3$, — NH_4Br,NH_3. — $NH_4Br,3NH_3$, — $NH_4Br,6NH_3$, — NH_4J,NH_3, — $NH_4J,3NH_3$, — $NH_4J,6NH_3$, — $2NH_4,NO_3,3NH_3$, — $NH_4NO_3,3NH_3$ und Ammoniumacetat mit 3 bez. 6 Mol. NH_3. — (S. bei den einzelnen Salzen.)

B. *Chemisches Verhalten des wässrigen Ammoniaks.* — 1. a) Leitet man ozonhaltigen Sauerstoff durch NH_3-Lsg. so entsteht auf Kosten eines kleineren Teils des Ozons NH_4NO_2, NH_4NO_3 und H_2O_2. CARIUS (*Ann.* **174**, (1874) 31; *Ber.* **7**, (1874) 1481). Vgl. GOPPELSRÖDER (*J. B.* **1871**, 204); ILOSVAY DE ILOSVA (*Ber.* **27**, (1894) 3500).

b) H_2O_2 und wss. NH_3 geben reichlich salpetrige S. WEITH u. WEBER (*Ber.* **7**, (1874) 1745). Dagegen findet nach HOPPE-SEYLER (*Ber.* **16**, (1883) 1917) beim Stehen selbst starker Lsgg. von H_2O_2 und etwas NH_3 mit oder ohne Zusatz von NaOH oder Na_2CO_3 keine Nitritbildung statt. Engt man jedoch die Fl. in einer Retorte bei Siedetemperatur auf ein kleines Volumen ein, so tritt dieselbe schnell ein. (Vgl. diesen Bd. S. 65.)

c) Elektrolysiert man eine wss. NH_3-Lsg., bei Ggw. von $Cu(OH)_2$, so wird fast die Gesamtmenge des entwickelten O zur B. von Nitrit verbraucht. Schließlich entsteht auch Nitrat, wenngleich noch NH_3 reichlich vorhanden ist. W. TRAUBE u. A. BILTZ (*Ber.* **37**, (1904) 3130); W. TRAUBE (*Ber.* **38**, (1905) 828); E. MÜLLER u. F. SPITZER (*Ber.* **38**, (1905) 778).

d) Wird Chlorgas in konz. wss. Ammoniak geleitet, so veranlassen die einzelnen Blasen Verpuffungen mit Lichtentw. SIMON (*Scher. J.* **9**, 588). Wirkt das Chlor auf in W. gelöste Ammoniumsalze oder wirkt überschüssiges Chlor auf freies NH_3, so erfolgt die Zers. langsamer und unter B. von Chlorstickstoff. Nach MAUMENÉ (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **48**, (1887] 610) entsteht beim raschen Vermischen von Chlor- und Ammoniakwasser ohne Stickstoffentw. Hydroxylaminchlorhydrat.

e) Jodwasser mit wss. NH_3 bis zur deutlich alkal. Rk. versetzt, zeigt anfangs bleichende Eigenschaften, vielleicht wegen Gehalt an Ammoniumhypojodit. Außer NH_4J wird etwas NH_4JO_3 gebildet. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 84, (1861) 307).

f) Wss. NH_3, unter beständigem Abkühlen zu wss. HOCl gefügt, liefert N und Chlorstickstoff. BALARD.

g) In Berührung mit NO erzeugt wss. NH_3 Stickoxydul. GAY-LUSSAC.

h) Wss. NH_3 zersetzt Ni_2O_3 schon in der Kälte unter B. von N und NiO. TUPPUTI. FLEISCHER (*J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 49).

i) Eine Lsg. von $KMnO_4$ oxydiert beim Erhitzen NH_3 zu NH_4NO_2. TAMM (*Chem. N.* 25, (1872) 26 und 47). Alkalische Lsg. von $KMnO_4$ wirkt nicht auf NH_3 ein. HOOGERWERFF u. VAN DORP (*Ber.* 10, (1877) 1936). Nach JONES (*Chem. N.* 37, (1878) 36; *J. Chem. Soc.* (*London*) 33, (1878) 95) verläuft die Einw. von NH_3 auf neutrale $KMnO_4$-Lsg. nach: $8KMnO_4 + 8NH_3 = 4Mn_2O_3 + KNO_3 + KNO_2 + 6KOH + 9H_2O + 3N_2$. — Ueber die Oxydation durch $KMnO_4$ in Ggw. von Oxyden siehe CLOEZ u. GUIGNET (*Bull. Soc.* (*Paris*) 1, (1864) 134); SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 82, (1860) 231; 84, (1861) 193): A. WANKLYN u. A. GAMGEE (*J. Chem. Soc.* (*London*) 6, (1868) 25).

2. Wss. NH_3 löst unter 75°, BRUNNER, unter 60 bis 65°, FLÜCKIGER, keinen Schwefel, färbt sich aber bei 90° oder beim Kochen mit demselben hell zitronengelb, BRUNNER (*Dingl.* 151, (1859) 371; *J. B.* 1858, 84) unter B. von Ammoniumthiosulfat, FLÜCKIGER, und Ammoniumsulfid, FRESENIUS. Nach SENDERENS (*Compt. rend.* 104, (1887) 58) tritt schon von 12° an Reaktion ein. Unter Druck bei 90 bis 100° bildet NH_3-Wasser, (D. = 0.885) mit Schwefel eine tief braungelbe Lsg. von Ammoniumpolysulfid, welche beim Oeffnen des Rohrs durch Kristallisieren von S gesteht. FLÜCKIGER (*Pharm. Viertelj.* 12, (1863) 321; *Z. anal. Chem.* 2, (1863) 398; *J. B.* 1863, 171). — Auf Selen wirkt wss. NH_3 nicht ein.

3. a) Läßt man SCl_2 in NH_3-Wasser eintropfen, so entsteht unter heftiger Erhitzung und B. dicker Dämpfe, aber ohne Gasentw., $(NH_4)_2S_2O_3$, $(NH_4)_2SO_4$,NH_4Cl, etwas suspendierter S und eine braunrote, knetbare Materie, SOUBEIRAN's Chlorschwefelammoniak mit Schwefelstickstoffammoniak $(NH_3)_4$,N_2S_3,SCl_2 (siehe dort). FORDOS u. GÉLIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, (1851) 385; *J. B.* 1851, 314). —

b) Mäßig verdünnte NH_3-Lsg. zers. $PSCl_3$ unter B. von Thiophosphaminsäure, GLADSTONE u. HOLMES; bei überschüssigem NH_3-Wasser unter B. von schwefelphosphors. Ammonium. CHEVRIER. — $PSBr_3$ zers. sich mit wss. NH_3 in der Kälte schwierig, in der Hitze leicht unter B. von S,$(NH_4)_2S_x$, $(NH_4)_3PO_3$ und $(NH_4)_3PO_4$. MICHAELIS (*Ber.* 4, (1871) 777).

4. Bei Luftzutritt lösen sich in wss. NH_3 Cu, Zn, Ni und Co verhältnismäßig schnell, Pb langsamer, Fe, Mg und Al gar nicht. Nitrit bildet sich nur mit Cu, nicht aber mit Zn, Ni, Pb, Mg, Al, Fe, Pd, in geringen Mengen mit Co. HODGKINSON u. BELLAIRS (*Chem. N.* 71, (1895) 73). Nach SMITH (*J. Soc. chem. Ind.* 23, (1904) 475; *C.-B.* 1904, II, 177) bildet starke, heiße NH_3-Lsg. mit Aluminium $Al(OH)_3$ und H. Auf Zn-Späne wirkt fast kochende NH_3-Lsg. unter schwacher, auf Zn-Staub unter stärkerer Entw. von H ein. Das $Zn(OH)_2$ trennt sich rasch vom Metall ab, während das $Al(OH)_3$ fest an demselben haftet und es vor weiterer Einw. schützt.

5. Wss. NH_3 löst mehrere Hydroxyde von Schwermetallen (Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Ag) auf; $Cr(OH)_3$ nur langsam und unvollständig, $Fe(OH)_2$ und $Mn(OH)_2$ nur bei Ggw. von Ammoniumsalzen. Mit den Oxyden von Ag, Au, Pt, Rh, Hg, Sb, V, U bilden sich feste, zum Theil beim Erhitzen explosive Verbb. S. bei den Metallen.

6. Mit den Säuren bildet es Ammoniumsalze (s. d.).

7. Viele Metallsalze vereinigen sich mit wss. (und auch trockenem) NH_3 in bestimmten Verhältnissen und oft unter Entw. von Wärme zu Verbindungen. Diese zeigen oft ein eigenartiges von dem der Komponenten abweichendes Verhalten, so die Ammoniakverbindungen des Co, Cr, Pt usw. (Ueber diese vgl. die

einzelnen Metalle. Ueber die verschiedenen Ansichten über ihre Natur s. bei Kobalt.) Sie sind in vieler Beziehung sehr beständig, lösen sich vielfach unzersetzt in W. und werden nur sehr selten durch überschüssige Säure in Metallsalz und Ammoniumsalz, durch überschüssige Basis in Metallhydroxyd und NH_3 zerlegt. Andere sind unbeständiger: einige verlieren das NH_3 als solches schon an der Luft (Bleijodid-Ammoniak), andere beim Erhitzen als solches (Zinksulfat-Ammoniak, Calcium- und Silberchlorid-Ammoniak) oder als Ammoniumsalz (Nickelchlorid-Ammoniak, Kupfersulfat-Ammoniak), wobei ein Teil des Metalls in reduziertem Zustande zurückbleiben kann. Noch andere sind, (scheinbar) unzersetzt flüchtig (Zinnchlorid-Ammoniak, Ferrichlorid-Ammoniak z. Teil.) W. zersetzt diese Körper unter Auflösen des Metallsalzes und Entwicklung von NH_3 (Calciumchlorid-Ammoniak) oder unter Fällung von Oxyden, Hydroxyden oder basischen Salzen (Zinkkarbonat-Ammoniak, Bleijodid-Ammoniak etc.). Vgl. die einzelnen Metalle.

C. *Flüssiges Ammoniak.* — Es löst α) *Elemente.* Na, Kalium, Weyl (*Ann.* (*Pogg.*) **121**, (1864) 601; **123**, (1864) 350). Die so entstehenden Flüssigkeiten betrachtet Weyl als substituiertes NH_4, Seely als einfache Lösungen (s. bei Ammonium und den einzelnen Metallen). Auch Rb und weniger reichlich Li, nicht aber Al, Mg, Zn, Cu und Hg, Ch. A. Seely (*Chem. N.* **22**, (1870) 217; **23**, (1871) 169; *C.-B.* **1871**, 2 und 253) und nicht Zink. Ferner S, Se und P, Cu nur bei Ggw. von Luft nach Franklin u. Kraus (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 820, 836; **21**, (1899) 8; *C.-B.* **1899**. I, 330, 331, 515). Flüssiges NH_3 löst S auf. Seely (*Chem. N.* **22**, (1897) 217). Dabei entsteht Schwefelammoniumsulfid. Moissan (*Compt. rend.* **132**, (1901) 510). S. auch Grove (*Proc. R. S.* **21**, (1873) 21); Franklin u. Kraus (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 821); Hugot (*Ann. Chim. Phys.* [7] (1900) 21). — Bei der Einw. von Jod auf flüssiges NH_3 entsteht eine Anzahl Verbb. Hugot (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, (1900) 5); Ruff (*Ber.* **33**, (1900) 3025). Bei -60^0 bildet sich $NJ_3,12NH_3$; bei -40^0 $NJ_3,3NH_3$; bei -35^0 $NJ_3,2NH_3$; bei -25^0 NJ_3,NH_3. Nur letztgenannte Verb. ist explosiv. Wird flüssiges NH_3 (20 ccm) bei -65^0 auf viel konz. H_2SO_4 gegossen, so tritt keine Mischung, sondern erst sehr allmählich eine nicht heftige Entwicklung ein. Loir u. Drion (*Bull. Soc. Chim.* **1860**, 186). — β) *Salze*: Chloride in verschiedenem Grade (die der Alkalien wenig und unter B. von Additionsprodd.) Troost (Vgl. S. 220), Bromide und Jodide (die dabei entstehenden Additionsprodd. sind leichter l. als die der Chloride). (Vgl. a. S. 220 und Joannis (*Compt. rend.* **112**, (1891) 337). Sulfite und Sulfate sind unl. oder swl.; Fluoride sind unl. Von den Sulfiden sind die des As und NH_4 löslich. Außerdem sind ll. die Cyanide, Cyanate, Sulfocyanate, Nitrate und Nitrite. Frankland u. Kraus. γ) *Organische Verbb.*: Paraffine sind swl. oder unl.; Halogenderivate, Alkohole, Aether, mehrwertige AA., Aldehyde, einbasische SS. und Ester sind mit flüssigem NH_3 mischbar oder darin l.; dabei nimmt im allgemeinen die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht ab. Stickstoffhaltige Verbb., Oxysäuren und Zucker sind ll. Ebenso Benzol, weniger Toluol; wl. sind deren Halogen- und Nitroderivate, sll. Aminoverbb., Phenole, aromatische AA., Aldehyde und SS. (mit Ausnahme der zweibasischen). Ll. sind ferner die aromat. Ester, Sulfosäuren und deren Derivate, sowie Säureamide und Anilide. Naphtalin ist wl., Naphtole und Naphtylamin sind l., Pyridin und Chinolin in jedem Verhältnis mischbar, Terpene unl., Frankland u. Kraus.

VI. *Physiologische Wirkung des Ammoniaks.* — In verdünntem Zustande und in geringer Menge eingeatmet, wirkt NH_3-Gas nur wenig angreifend; konzentriert dagegen verursacht es heftige, schmerzhafte Atmungsbeschwerden sowie starke Entzündungen der Schleimhäute und Bronchien. — Dauernde Inhalation in Konzentrationen von mehr als 0.3‰ wirken für den Menschen gesundheitsschädlich; bei Gewöhnung ist eine Konzentration von 0.5‰ noch erträglich. Ammoniakreichere Luft verursacht Pneumonie; M. v. Pettenkofer (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* 1887, 179). —

Konz. wss. Lsg. von NH_3 ruft auf der Haut vorübergehende Rötung, bei längerer Einwirkung auch Blasenbildung hervor. — In sehr geringen Dosen eingenommen ist es ein Stimulans für die Nerven. — Als NH_4Cl oder $(NH_4)_2CO_3$ dem Magen zugeführt, wird es vom Organismus größtenteils unter Bildung von Harnstoff verarbeitet. J. Munk (*Z. physiol. Chem.* **2**, (1878) 29); Hallervorden (*Arch. experim. Path. u. Pharmakol.* **10**, (1879)

125). — In der Pflanzenernährung spielt Ammoniak eine bedeutende Rolle, da es sowohl als solches, wie auch nach seiner Nitrifikation (einem fermentativen Prozeß) einen wichtigen Pflanzennährstoff bildet. Näheres s. in Spezialwerken der Pflanzenphysiologie.

VII. *Analytisches: A. Qualitativer Nachweis* a) *des freien Ammoniaks.* — Der eigentümliche Geruch; bei Ggw. von W. die alkalische Reaktion mit Lackmus, Lackmoid, Resazurin (Blaufärbung) Rosolsäure (Rotfärbung), Curcuma (Braunfärbung); B. weißer Nebel mit flüchtigen Säuren (HCl oder Essigsäure). Zersetzung durch Hypobromite unter Entwicklung von N. — Zur Erkennung sehr kleiner Mengen von freiem oder gebundenem NH_3 dienen:

1. *Nessler's Reagens.* — Man löst 2 g KJ in 5 ccm W., erwärmt mit überschüssigem HgJ_2, läßt erkalten, verdünnt mit 20 ccm W. und vermischt 20 ccm der filtrierten Lsg. mit 30 ccm konz. Kalilauge. Die nötigenfalls filtrierte Lsg. erzeugt in NH_3-haltigen Fll. einen rötlichbraunen Nd., bei sehr kleinem NH_3-Gehalt eine gelbe Färbung, Oxydimerkuriammoniumjodid. J. Nessler (*Dissertation, Freiburg* 1856; *J. B.* **1856**, 408). Je nach der Temperatur und dem Gehalt an freiem Alkali ist die Färbung eine verschiedene. Nessler (*Z. anal. Chem.* 7, (1868) 415). Alkalichloride und Alkalisalze von Sauerstoffs. hindern die Reaktion nicht, wohl aber Alkalicyanide und Sulfide. Alkalische Erden müssen vorher entfernt werden durch Ausfällen mit einer wss. Lsg. von 2 Teilen Soda und 1 Teil NaOH. In rein alkoholischen Lsgg. entsteht der Nd. nicht; auch in wss. Lsg. beeinträchtigt die Anwesenheit von A. die Reaktion. de Koninck (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 188). S. auch Chapman (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 478). Schürmann (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 374); Gardner (*Chem. N.* **25**, (1872) 93); Fleck (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, (1872) 263); Wanklyn (*Chem. N.* **28**, (1873) 13); Chaumont (*Chem. N.* **28**, (1873) 93); Rich (*Chem. N.* **28**, (1873) 93); Hehner (*Chem. N.* **33**, (1876) 185); Leeds (*Ber.* **11**, (1878) 1832); Dibdin (*Chem. N.* **44**, (1881) 303); Grothe u. Friedburg (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 81); Latschenberger (*Monatsh. Chem.* **5**, (1884) 129); L. W. Winkler (*Ber.* **21**, (1888) 2843); Hazen u. Clark (*Am. Chem. J.* **12**, (1890) 425; *Chem. N.* **62**, (1890) 125); Egeling (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **12**, (1900) 118; *C.-B.* **1900**, I. 1138); Emmerling (*Ber.* **35**, (1902) 2291).

2. *Mercuronitrat.* Dasselbe erzeugt mit W., welches Spuren von freiem NH_3 enthält, eine schmutzigbraune Färbung. H. Rose (*Analyt. Chem.* (1851) **1**, 876); J. Müller (*Arch. Pharm.* [2] **49**, 28; *J. B.* **1847 u. 1848**, 960).

3. *Mercurichlorid.* — Fällt aus Lsgg., welche freies NH_3 oder kohlens. Ammonium enthalten, selbst bei großer Verd. weißes Amidoquecksilberchlorid NH_2HgCl. Noch bis zu $^1/_{200\,000}$ Verdünnung ist eine weiße Trübung bemerkbar. Bohlig. Zu neutralen Lsgg. fügt man etwas KOH oder K_2CO_3, stark alkalische oder saure Lsgg. versetzt man mit HCl bzw. KOH bis zur schwach alkalischen Rk. und läßt einen Tropfen $HgCl_2$-Lsg. einfallen. Bei Ggw. von NH_3 entsteht ein weißer, bei Abwesenheit von NH_3 und Ggw. von fixem Alkali ein gelber, bei Ggw. von Alkalikarbonat oder -borat ein roter Nd. Einbrodt (*J. prakt. Chem.* **57**, (1852) 180; *J. B.* **1852**, 723). — Eine Mischung von 100 ccm W. mit 15 Tropfen $HgCl_2$-Lsg. $^1/_{30}$, 15 Tropfen K_2CO_3 $^1/_{50}$ feste Substanz enthaltend, bleibt bei Luftabschluß und Abwesenheit von NH_3 tagelang wasserhell, trübt sich aber bei Anwesenheit von Spuren NH_3. Bohlig. Dieser Zusatz von K_2CO_3 vermehrt auch bei freiem NH_3 oder Ammoniumkarbonat die Empfindlichkeit der Rk. erheblich, so daß noch $^1/_{30}$ Milliontel nachweisbar wird; der so entstehende Nd. ist gelb und hat die Zus. NH_2HgCl,HgO. Schöyen (*Z. anal. Chem.* 2, (1863) 330; *J. B.* **1863**, 169). S. auch Rehsteiner (*Z. anal. Chem.* 7, (1868) 353; *J. B.* **1868**, 868); Wittstein (*Arch. Pharm.* [3] **3**, (1873) 398).

b) *Ammoniumsalze.* — Hydroxyde von K, Na, Ca Ba und MgO zersetzen unter B. von gasförmigem NH_3, das nach a) erkannt wird; H_2PtCl_6 gibt einen gelben kristallinischen Nd. von $(NH_4)_2PtCl_6$; Natriumkobaltinitrit und Phosphormolybdänsäure, Sonnenschein (*J. prakt. Chem.* **56**, (1852) 302; *J. B.* **1852**, 724; *Ann.* **104**, (1857) 45; *J. B.* **1857**, 599) geben wie bei Kaliumsalzen Fällungen, die etwas löslicher sind als die entsprechenden Kaliumverbindungen; Weinsäure und Natriumhydrotartrat ergeben einen weißen kristallinischen Nd., welcher in SS., Alkalien und NH_3 l. ist; $Al_2(SO_4)_3$ fällt Ammoniumalaun; sehr konz. Lsgg. geben auch mit $HClO_4$ und Pikrinsäure, mäßig verdünnte mit pikrinsaurem Na einen kristallinischen Niederschlag.

B. *Quantitative Bestimmung.* a) *Gelöstes freies NH_3.* — Gravimetrisch als NH_4Cl oder $(NH_4)_2PtCl_6$ (bez. Pt); alkalimetrisch mittels einer Mineralsäure in einer Verdünnung von etwa 2 % NH_3 unter Ausschluß von Phenolphtalein als Indikator. Auch aus dem Spez. Gew. — b) *Gasförmiges NH_3.* — Nach Absorption in verd. HCl wie bei a). — c) *Gebundenes NH_3.* — Nach Zersetzung des Ammoniumsalzes durch eine starke Base, Abdestillation des NH_3 und und Auffangen in HCl wie bei a); direkte Fällung des NH_3 mit H_2PtCl_6 ist möglich bei NH_4Cl oder solchen Salzen, die durch Abdampfen mit HCl vollständig in dieses übergeführt werden (Karbonat, Sulfid, Acetat usw).

d) *Gasvolumetrische Bestimmung.* — Man zersetzt freies NH_3 oder Ammoniumsalze durch Natriumhypobromitlsg. und mißt das Volumen des entstandenen Stickstoffs. Knop

C.-B. **1860**, 243; *Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 301); Dietrich (*Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 36); Melsens (*l'Institut* **1852**, 106); de Koninck (*Lehrb. der qual. u. quant. chem. Analyse* (1904) **1**, 336); S. Raich (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 124).

e) *Colorimetrische Bestimmung.* — Sehr geringe Mengen von in W. gelöstem NH_3 lassen sich quantitativ annähernd bestimmen durch Vergleich der gelblichen Färbung, welche der Zusatz von Nessler's Reagens herruft, mit derjenigen, welche eine NH_4Cl-Lsg. von bekanntem Gehalt (gewöhnlich $T_{NH_3} = 0.00005$ g) bei Zusatz desselben annimmt. W. A. Miller (*J. Chem. Soc.* (*London*) [2] **3**, (1865) 117; *Chem. N.* **11**, (1865) 269); Nessler (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 415); Chapman (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 478); Frankland u. Armstrong (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 749); L. W. Winkler (*Chem. Ztg.* **23**, 454, 541); de Koninck (*Lehrb. d. qual. und quant. Analyse* (1904) **1**, 335). Andere colorimetrische Verfahren: A. O. Hehner (*Chem. N.* **33**, (1876) 185); Ilosvay de Ilosva (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **11**, (1894) 216). — Ueber die technische Unters. des flüssigen NH_3 siehe Lange u. Hertz (*Z. angew. Chem.* **1897**, 224); Bunte u. Eitner (*Journ f. Gasbel.* **40**, (1897) 174); Lange u. Heffter (*Chem. Ind.* **21**, (1898) 2); A. Classen (*Ausgewählte Methoden d. anal. Chem.* (1901) 871).

E. Ammonium und Derivate.

Berthollet bewies 1705 die wahre Zusammensetzung des NH_3 und bestimmte sie qualitativ und quantitativ. Austin (1788), H. Davy (1800), W. Henry (1809) und Am. Berthollet bestätigten unter Verbesserung der Zahlenresultate seine Entdeckung. — Nach Entdeckung des Sauerstoffgehaltes der fixen Alkalien durch Davy (1807), teilte derselbe mit, daß Ammoniakgas gleichfalls O enthalte, da Eisen sich in demselben unter B. von CO_2 oxydiere. Berthollet (1808), Henry (1809) widerlegten diese Ansicht. — Im J. 1808 entdeckten ziemlich gleichzeitig Seebeck in Jena und Berzelius mit Pontin in Stockholm die B. des Ammoniumamalgams aus wss. NH_3 auf galvanischem Wege, etwas später stellte Davy dasselbe in analoger Weise aus Ammoniumsalz und zuerst mittels Kaliumamalgams her. Davy u. Berzelius erklärten die B. desselben durch Annahme einer Desoxydation, analog derjenigen der anderen Alkalien, Gay-Lussac u. Thenard (1809) durch Anlagerung von Wasserstoff.

Berzelius betrachtete dann auch seit 1820 das Ammoniak als frei von O. (Kopp, *Geschichte der Chemie*, III, 248 bis 249). Die Salze desselben mit Wasserstoffsäuren wurden als wasserstoffsaures Ammoniak (NH_4Cl z. B. als NH_3,HCl) betrachtet. Mit Oxysäuren vereinigt es sich nur bei Gegenwart von 1 Mol. Wasser [$(NH_4)_2SO_4$ war $2NH_3,H_2O,SO_3$]. Ampère (*Ann. Chim. Phys.* **2**, (1817) 6) sprach zuerst die Idee aus, daß das NH_3 mit W. verbunden als Oxyd eines metallähnlichen Körpers zu betrachten sei, Berzelius führte dieselbe konsequent durch: das NH_3 bildet mit der Wasserstoffsäure nicht wasserstoffsaures Ammoniak, es verwandelt sich vielmehr durch den H der Säure in NH_4, welches sich dann mit dem Radikal der Säure vereinigt ($NH_3 + HCl = NH_4,Cl$). Tritt zu der „metallähnlichen Verbindung" oder dem „zusammengesetzten Metall" „Ammonium" Sauerstoff oder zu NH_3 Wasser, so entsteht ein „salzfähiges" Metalloxyd, ein Ammoniumoxyd, welches fähig ist, analog dem Kaliumoxyd, mit dem es isomorph ist, mit Sauerstoffsäuren Salze zu bilden; das schwefelsaure Ammoniak ist richtiger als schwefelsaures Ammoniumoxyd [$(NH_4)_2O,SO_3$] analog der entsprechenden Kaliumverbindung zu betrachten (d. Handbuch, 5. Aufl., 1, S. 851). — (Ueber Kane's Amidtheorie vgl. *Ann.* (*Pogg.*) **42**, (1837) 367; *Ann. Chim. Phys.* **71**, (1839) 225 und 337; *Ausz. J. prakt. Chem.* **15**, (1838) 276; *Phil. Mag. J.* **17**, 120).

Die Entwicklung der Typen- und Valenzlehre führte allmählich dazu, den Stickstoff im Ammoniak als dreiwertig, in den Salzen desselben als fünfwertig anzunehmen (Gerhardt, *Traité de chimie organique* **4**, 608, Note; Couper (*Ann. Chim. Phys.* [3] **53**, (1858) 488), doch sprach Kekulé für diese und ähnliche Verbindungen (*Lehrb. d. organ. Chemie.* **1**, 125, 145, 443; *Compt. rend.* **58**, (1864) 510) nach Lothar Meyer (*Moderne Theorien* **1884**, 348 u. ff.) die Ansicht aus, „daß der Zusammenhang dieser nicht ohne Zersetzung flüchtigen Verbindungen nicht durch dieselbe Art von Kräften bewirkt werde, welche in den Molekeln gasförmiger Verbindungen die Atome mit einander verkettet, sondern durch die Resultante aller Anziehungskräfte, welche die Atome der geschlossenen Mol. NH_3 auf die Mol. HCl ausüben. A. W. Kekulé betrachtet das Ammoniumchlorid (analog PH_4J, PCl_5 usw.) nicht als $\begin{matrix} H\diagdown \\ H-N<^{H}_{Cl} \\ H\diagup \end{matrix}$, sondern als Aneinanderlagerung von $\begin{matrix} H\diagdown & H \\ H-N & | \\ H\diagup & Cl \end{matrix}$, stellt somit diese Verbindung in Analogie mit den Doppelsalzen, Stoffen mit Kristallwasser, kurz solchen Verbb., die man schon seit alter Zeit als Aneinanderlagerungen mehrerer in sich geschlossener Molekeln ansieht."

Die Annahme von Molekülverbindungen in den Ammoniumsalzen wurde u. a. durch die Dissoziationserscheinungen derselben unterstützt (vgl. z. B. PEBAL's Beweis für die Dissoziation des Salmiaks *Ann.* **123**, (1862) 199), diejenige eines fünfwertigen Stickstoffatoms u. a. durch die Existenz der quaternären Ammoniumbasen und die Untersuchungen von V. MEYER u. LECCO (*Ber.* **8**, (1875) 233, 936); LADENBURG (*Ber.* **10**, (1877) 43, 309, 561, 964, 1152, 1634); LOSSEN (*Ann.* **181**, (1876) 364) u. a., ferner durch die Isomorphie der Ammonium- und Kaliumsalze und andere Gründe.

In neuester Zeit werden schließlich die Ammoniumsalze als Verbb. von NH_3 mit Säuren in der Weise aufgefaßt, daß der Stickstoff des NH_3 und ebenso der Wasserstoff des Chlorwasserstoffs freie „Nebenvalenzen" gegenseitig absättigen. A. WERNER (*Ann.* **322**, (1902) 261; *Ber.* **36**, (1903) 147; ferner *„Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie"* 1905, F. VIEWEG u. SOHN, Braunschweig, Seite 96) gibt demgemäß z. B.

$$\begin{matrix}H \searrow \\ H \rightarrow N \ldots H\text{-}Cl \\ H \nearrow\end{matrix}$$

als Formel für Ammoniumchlorid. —

I. *Ammonium.* — Die Darstellung desselben als solches ist bislang nicht gelungen Versuche, die zu demselben führen sollten: a) *Aus Ammoniumamalgam.* — *Bildung.* 1. Auf galvanischem Wege. a) Man bringt konz. wss. NH_3 in den Kreis der Volta'schen Säule, so daß Quecksilber als Kathode mit ihm in Berührung ist. BERZELIUS u. PONTIN (*Gilb.* **6**, (1800) 260). b) Man elektrolysiert auf ähnliche Weise eine Schale von Ammoniumkarbonat (oder Chlorid), H. DAVY, Sulfat, GAY-LUSSAC u. THENARD, oder Phosphat), in der sich das mit der Kathode verbundene Hg befindet, und welche auf einer als Anode dienenden Metallplatte ruht. SEEBECK (*A. Gehl.* **5**, 482). Es entwickelt sich am +Pole Sauerstoff oder bei NH_4Cl Chlor und am —Pole fast kein Gas. — c) Man stellt in eine Glasschale ein aus dem Boden einer Thonzelle gebildetes Schälchen auf ein niedriges Dreieck, gießt in beide Gefäße Quecksilber, darüber eine Lsg. von NH_4Cl und taucht den +Pol einer Batterie von 6 bis 10 GROVE'schen Elementen in das Quecksilber der Glasschale, den —Pol in das des Thonschälchens. Das Anschwellen erfolgt am —Pol langsam und ohne Gasentwicklung, so lange der Punkt der Sättigung nicht erreicht ist. LANDOLT (*Ann. Suppl.* **6**, (1868) 346; *J. B.* **1868**, 181). Wird hierbei mit Quecksilber getränkter Platinschwamm statt des Quecksilbers angewandt, so entwickelt sich nur Gas, ohne daß Amalgam gebildet wird. WETHERILL (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **40**, (1865) 160; *J. B.* **1865**, 277). — 2. Man bringt Kalium-, Natrium- oder Bariumamalgam mit einem befeuchteten Ammoniumsalze (ein trockenes wird auch nach PFEIL u. LIPPMANN (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **42**, (1866) 72; *J. B.* **1866**, 144) und nach PROUDE u. WOOD (*Chem. N.* **73**, (1896) 54) nicht zersetzt), oder seiner wss. Lsg., oder mit konz. wss. NH_3 zusammen. H. DAVY (*Phil. Trans.* **1808**, 353; **1810**, 55; *Gilb.* **33**, 246; **37**, 183). $KHg^x + NH_4Cl = NH_4.Hg^x + KCl$. Hierbei bleibt etwas K oder Na im Ammoniumamalgam und macht es haltbar. H. DAVY. Nach J. PROUDE u. W. H. WOOD (*Chem. N.* **73**, (1896) 54); *C.-B.* **1896**, I, 639) liefert wss. NH_3 mit Natriumamalgam kein Ammoniumamalgam; auch bei Verwendung absolut alkoh. Lsgg. von Ammoniumsalzen findet keine B. von Ammoniumamalgam statt. — Natriumamalgam wirkt kräftiger auf NH_4Cl als Kaliumamalgam. Man erhitzt ein T. Na mit 100 Tln. Hg unter Steinöl, bis sich das Amalgam gebildet hat, stellt dasselbe hin, bis Nadeln daraus angeschossen sind, gießt den flüssig gebliebenen Teil ab, und über das nadelförmige Amalgam in einem Uhrglase eine dünne Schicht gesättigter NH_4Cl-Lösung. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **1**, (1834) 302; **3**, (1834) 281). Bei der Darstellung eines Ammoniumamalgams bei Ggw. eines anderen Metallamalgams ist die Beständigkeit jenes geringer, als wenn es ohne Zusatz des Metalls gewonnen wurde und bei Ggw. einer Spur von Pt im Hg entsteht überhaupt kein Amalgam. Elektronegative Metalle vermindern die Beständigkeit des Ammoniumamalgams stärker als elektropositivere, jedoch nicht im graden Verhältnisse zu ihrer Stellung in der Spannungsreihe. S. MICHAUD (*Americ. Chem. J.* **16**, (1894) 488; *Ber.* **28**, (1895) c. 373). — Die gesättigte Lösung von salzs. Trimethylamin verhält sich wie NH_4Cl, das schwammige Amalgam zerfällt jedoch sehr schnell unter Wasserstoffentwicklung. PFEIL u. LIPPMANN. Nach LANDOLT bildet die salmiakfreie Lösung kein Amalgam. Gesättigte Lösungen von salzs. Anilin, Coniin, Morphin oder Chinin, sowie von essigs. Rosanilin bewirken mit Natriumamalgam reichliche Wasserstoffentwicklung, ohne Amalgam zu bilden. PFEIL u. LIPPMANN. Dagegen bildet reines ammoniakfreies oxals. Methylamin nach (1) und beim Schütteln oder Erwärmen nach

(2) einen dem Ammoniumamalgam ganz ähnlichen Körper. WETHERILL (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] **1**, (1871) 369; *Chem. Centr.* **1871**, 357).

In allen diesen Fällen schwillt das Quecksilber bis zum 5-fachen, GAY-LUSSAC u. THENARD (*Recherches* **1**, 52; *Gilb.* **35**, (1810) 133; **36**, 217) zum 8- bis 10-fachen, H. DAVY, zum 20-fachen Volum an BÖTTGER. — Unter 0° erstarrt es und kristallisiert in Würfeln. H. DAVY. Durch ein verdunstendes Gemenge von festem CO_2 und Aether stark abgekühlt, wird es unter Volumverminderung aber ohne Gasentwicklung spröde, von dunkelgrauem, wenig glänzendem Bruch und hält sich in diesem Zustande unzersetzt, entwickelt aber beim Auftauen Gas. GROVE (*Phil. Mag. J.* **19**, 98; *Ann.* (*Pogg.*) **49**, (1840) 210). — Bei gewöhnlicher Temperatur hat es Butterkonsistenz, die Farbe des Quecksilbers, ist leichter als W., und zeigt sich nach (1, a) erhalten baumförmig kristallinisch. BERZELIUS.

Das Amalgam zerfällt, sich selbst überlassen, bald in Quecksilber und in ein Gemenge von 2 Vol. Ammoniakgas und 1 Vol. Wasserstoff.

Durch Elektrizität gebildetes Amalgam zerfällt in 1 Vol. Quecksilber auf 4 Vol. Ammoniakgas und 2 Vol. Wasserstoff. H. DAVY. Also auf 75333 T. Quecksilber 17 T. Ammoniak und 1 T. Wasserstoff. Durch Kalium erzeugtes Amalgam, dessen Volum das 5-fache des angewandten Quecksilbers beträgt, zerfällt bei der Zersetzung in 1 Vol. Quecksilber auf 3.47 Vol. Wasserstoff und 8.67 Vol. Ammoniakgas, oder dem Gewicht nach in 1800 T. Quecksilber auf 1 T. Stickstoff und Wasserstoff. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Nach (1, c) dargestelltes, rasch mit kaltem Wasser gewaschenes Amalgam gab mit HCl auf 1 Vol. Wasserstoff 2.15 bis 2.4 Vol. Ammoniak. 100 T. Quecksilber nahmen bei verschiedenen Versuchen 0.054 bis 0.09 Tl. Ammonium auf. LANDOLT.

Die Zersetzung erfolgt nicht in dem durch festes CO_2 stark abgekühlten Ammoniumamalgam, GROVE; aber sie erfolgt bei —29 so schnell wie bei gewöhnlicher Temperatur. H. DAVY. — Das durch Elektrizität erzeugte Amalgam zersetzt sich, sobald der Strom ausgeschaltet wird, BERZELIUS; das durch K oder Na dargestellte hält sich länger, weil es noch etwas von diesen Metallen enthält. GAY-LUSSAC u. THENARD. Besonders haltbar ist es, wenn es in ein mit Wasserstoff gefülltes Gefäß eingeschlossen wird. BERZELIUS. — Die Zersetzung erfolgt auch unter fettem Oel. H. DAVY. — Sie wird befördert durch Schütteln des Körpers für sich oder mit Hg, durch Berührung mit Steinöl und vorzüglich mit A. oder Ae. GAY-LUSSAC u. THENARD. Beim Pressen entweichen Gasbläschen und metallisches Quecksilber bleibt zurück. WETHERILL.

Bei der Zersetzung an der Luft treten dieselben Erscheinungen ohne Absorption von O oder B. von Ammoniumkarbonat auf. Wasser bildet Hg, wss. NH_3 und H; mit gasförmiger HCl entsteht NH_4Cl und H, mit konz. H_2SO_4 Ammoniumsulfat, S und Quecksilber. H. DAVY. Es wirkt ungleich den Amalgamen des K oder Na nicht reduzierend auf $AgNO_3$, $CuSO_4$ oder $FeCl_3$ sondern zerfällt in gewöhnlicher Weise, LANDOLT, im Gegensatz zu den Angaben von KLAUER (*Ann.* **10**, (1834) 90) und BÖTTGER (*Ann.* **12**, (1834) 240). Nach GUNNING (*Ber.* **3**, (1870) 19) kann hieraus jedoch nicht der Schluß gezogen werden, daß NH_4 nicht als solches im Amalgam vorhanden sei, vielmehr nur der, daß es wie K und Na eher das W. als gelöste Salze zersetzt. WETHERILL betrachtet das Amalgam nur als aufgeblähten Quecksilberschaum, u. a. weil man durch Druck das Gas auspressen kann; so auch PFEIL u. LIPMANN, weil die substituierten, bei gewöhnlicher Temperatur festen oder flüssigen Ammoniake keine Amalgame bilden (s. o.) und SEELY (vgl. unten). — Für die entgegengesetzte Ansicht, daß das Amalgam eine wirkliche Metallegierung ist, spricht zuerst, daß nach allen Beobachtern Wasserstoff und Ammoniak in dem Amalgam immer im Volumverhältnis 1 : 2 vorhanden sind, daß es nach DAVY und BERZELIUS zu kristallisieren vermag, ferner nach GALLATIN (*Phil. Mag.* [4] **38**, (1869) 57; *J. B.* **1869**, 228), daß der durch Zersetzung des Amalgams freiwerdende Wasserstoff sich in statu nascendi befindet, indem er mit gewöhnlichem Phosphor (nicht selbstentzündlichen) Phosphorwasserstoff bildet, während freier Wasserstoff nicht auf Phosphor einwirkt. Auch läßt sich nach GALLATIN auf ähnliche Weise wie das Ammoniumquecksilber ein Ammoniumwismut darstellen. Dasselbe entwickelt unter W. ebenfalls NH_3 und H und liefert über H_2SO_4 getrocknet das 27 fache seines Volumens an aus H und N bestehendem Gase. — Das bei der Elektrolyse eines mit NH_4Cl versetzten Ferrosalzes von MEIDINGER (*J. B.* **1861**, 304) erhaltene Ammoniumeisen (mit 1.5% NH_4) ist nach KRÄMER (*C.-B.* **1861**, 273) Stickstoffeisen.

CÖHN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 430) fand ferner, daß das Amalgam aus den Lsgg. der Salze von Cu, Cd und sogar von Zn die Metalle ausscheidet, wenn man die Versuche LANDOLT's mit der Abänderung aus-

führt, daß man das Ammoniumamalgam durch Elektrolyse *unter Kühlung* herstellt und dasselbe sehr rasch in die Lsgg. der Schwermetallsalze einträgt.

Eine weitere Stütze für die Existenz von NH_4 im Ammoniumamalgam sind die Resultate, welche Cöhn bei den Messungen des kathodischen Zersetzungspunktes bei diesem Amalgam erhielt. Die erhaltenen Werte zeigen völlige Uebereinstimmung mit denen, welche bei den Alkaliamalgamen zu beobachten sind. Nach Cöhn kann eine Vereinigung des Quecksilbers mit NH_3 und H keinesfalls derartige Zersetzungspunkte besitzen.

Leblanc (*Z. physik. Chem.* 5, (1890) 467) elektrolysierte Ammoniumsalzlösungen unter Anwendung von Quecksilberelektroden und verglich die entstehende Polarisation sowohl mit derjenigen, welche entstand, wenn er Alkaliamalgame in gleicher Weise darstellte, als auch mit derjenigen, welche sich bei bloßer Wasserstoffentwicklung an der Quecksilberkathode zeigte. Die beim Ammoniumamalgam erhaltenen Werte entsprechen denen von Alkaliamalgam, sprechen also für die Existenz des Radikals NH_4, nur erfolgt der Potentialabfall nach der Stromöffnung beim Ammoniumamalgam weitaus rascher. Nach Cöhn (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 430) ist diesen Verss. nicht zu viel Wert beizulegen, weil die Resultate derartiger Polarisationsmessungen bei Gasbeladungen je nach dem Entwicklungsdruck sehr variieren. — Durch die Bestimmung der elektromotorischen Kraft eines Daniellelementes, in welchem das Zn durch das Amalgam ersetzt worden war, konnte auch Pocklington (*Z. Elektrochem.* 5, (1898/99) 139) nachweisen, daß das Ammoniumamalgam im Momente des Entstehens ein Amalgam des freien Radikals Ammonium ist, welches sich schnell in Hg, H und NH_3 zersetzt. Diese Gase bilden auf dem ersteren den „Schaum“, der allgemein als das Amalgam angesehen wurde.

Von Seely (*Chem. N.* **21**, (1870) 265; **22**, (1870) 217; **23**, (1871) 169) und Routledge (*Chem. N.* **26**, (1872) 210) wurde beobachtet, daß in bezug auf seine Zusammendrückbarkeit das Ammoniumamalgam dem Mariotteschen Gesetz gehorcht. Die daraus gezogene Folgerung, das Amalgam müsse demnach ein Gas enthalten und somit könne das Ammonium, falls es überhaupt enthalten ist, keinesfalls metallischen Charakter besitzen, ist deshalb nicht einwandfrei, weil, wie aus den Verss. von Leblanc sowie von Cöhn bestimmt hervorgeht, das Ammonium im Amalgam äußerst unbeständig ist, und deshalb bei den von Seely und von Routledge angestellten Versuchen möglicherweise bereits in NH_3 und H zersetzt war.

Moissan hat (*Bull. Soc. Paris* [3] **27**, (1902) 714) eine Lsg. von NH_4Cl oder NH_4J in flüssigem NH_3 mit Natriumamalgam behandelt und ein Amalgam erhalten, in welchem NH_3 und H bei -39^0 in konstantem Verhältnis stehen, welches ferner durch Zersetzung unter Abschluß von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sein Volumen um das 30-fache vermehrt und genau 2 Vol. NH_3 auf 1 Vol. H entwickelt.

β) Aus Natriumammonium und Ammoniumchlorid. — Aus flüssigem NH_3 und den Alkalimetallen entstehen nach Weyl (*Ann.* (*Pogg.*) **121**, (1864) 601; **123**, (1864) 350) Verbindungen, welche als substituiertes NH_4 zu betrachten sind, z. B. $(KNH_3)_2,(K_2NH_2)_2$ usw. (s. bei den Metallen), nach Seely (*Chem. N.* 22, (1870) 217; 23, (1871) 169) Lösungen der Metalle in NH_3. Bei einem Ueberschusse von flüssigem NH_3 entsteht schließlich blaugefärbtes $(NH_4)_2$, welches auch gebildet wird, falls $(NaNH_3)_2$ und NH_4Cl bei Ggw. von flüssigem NH_3 aufeinander wirken nach: $2[Na(NH_3)] + 2NH_4Cl = (NH_4)_2 + 2[NH_3.NaCl]$. Es zerfällt im Verlaufe weniger Stunden in tropfbar flüssiges NH_3 und H. (Weyl.) Nach Kern (*Chem. N.* **32**, (1875) 152) ist das Wasserstoffammonium nichts anderes als NH_3Na.

γ) Aus Ammoniumchlorid und Zink-Eisen. — Ein Gemenge von NH_4Cl und einer Legierung von Zink und Eisen wird in dem einen Schenkel einer zugeschmolzenen Knieröhre erhitzt; in dem Hg der anderen wird bei genügend starkem Druck Ammoniumamalgam gebildet. Warren (*Chem. N.* **55**, (1887) 38; *Ber.* **20**, (1887) 98).

δ) Elektrolysiert man eine Lsg. von NH_4J in flüssigem NH_3, so entsteht am negativen Pol trotz Anwendung sehr starker Kühlung (bis —95°) und eines Druckes von 60 Atmosphären nur Wasserstoff; das NH_4 ist also bei dieser Temperatur und diesem Druck schon nicht mehr existenzfähig. Ruff (*Ber.* **34**, (1901) 2604).

II. *Ammoniumoxyd.* — Ein $(NH_4)_2O$ ist unbekannt, dagegen existieren $(KNH_3)_2O$. (Vgl. II, 1) und ähnliche Körper.

Maumené (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **49**, (1888) 850; *Ber.* **21**, (1891) 703 *Ref.*) will beim Erwärmen gleicher Mengen $(NH_4)_2C_2O_4$ und Uebermangans. in wss. Lsg. eine Verb. $(NH_3)_2O$ erhalten haben, die er „Protoxyd des Ammoniaks" oder „Chydrazaïn" nennt.

III. *Ammoniumhydroxyd.* — Nach vielfach verbreiteter Anschauung ist in der wss. NH_3-Flüssigkeit die Verb. NH_4OH, Ammoniumhydroxyd, vorhanden. die in ihrem chem. Verhalten den Alkalihydroxyden an die Seite zu stellen ist. Für die Existenz einer solchen Verb. spricht die Leitfähigkeit der verdünnten NH_3-Lsg. [S. über diese: W. Ostwald (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 352); Kohlrausch (*Ann. Phys. Beibl.* **9**, (1885) 436); Goldschmidt (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 97)], ferner die Abweichungvom Henry-Dalton'schen Gesetz, welche bei der Absorption von NH_3 durch W. zu beobachten ist, Roscoe u. Dittmar (*Ann.* **110**, (1859) 140; **112**, (1859) 389), die Existenz von Tetraalkylammoniumhydroxyden und auch die B. von Ammoniumamalgam bei der Elektrolyse derselben mit einer Quecksilber-Kathode. Aber wenn sie auch das chem. Verhalten des wss. NH_3 in mancher Beziehung gut zu erklären vermag, so ist doch höchst wahrscheinlich, daß eine B. von NH_4OH im wss. NH_3 nur in sehr geringem Maße auftritt.

Die vergleichsweise geringe elektrische Leitfähigkeit (Bouty (*Compt. rend.* **99**, (1885) 30) der Fl. kann zweierlei Ursachen besitzen. Entweder ist die Verb. NH_4OH zwar in wesentlicher Menge vorhanden, aber nur sehr wenig dissoziiert; oder sie ist, analog den Ammoniumsalzen, normal dissoziiert, jedoch nur in sehr geringer Menge vorhanden. Frenzel (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 319) entscheidet sich aus verschiedenen Gründen für die letztere Annahme; er führt zur Begründung u. a. thermochemische Daten an, sowie in erster Linie auch das rasche Nachlassen der Steigerung der Leitfähigkeit bei Zusatz von W. zu flüssigem NH_3 nach anfänglich starker Leitfähigkeitszunahme.

Verss. von Hantzsch u. Sebald (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 258) über die Verteilung von dreifach alkyliertem Ammoniak NR_3 zwischen W. und organischen Lösungsmitteln weisen darauf hin, daß NR_3 mit W. eine nur ganz lockere Verb. $NR_3.H_2O$ gibt, die bei gewöhnlicher Temperatur bereits zerfällt.

Nach Tommasi (*Compt. rend.* **98**, (1884) 812) ist die beobachtete Verbindungswärme des hypothetischen Ammoniumhydroxyds erheblich niedriger als die Berechnung ergibt.

Wasserdampf von 100° mischt sich mit NH_3-Gas von derselben Temperatur ohne Kontraktion; bei dieser Temperatur bildet sich somit kein Ammoniumhydroxyd. Playfair u. Wanklyn (*Chem. Soc. Qu. J.* **15**, (1861) 142; *J. B.* **1861**, 25).

Cailletet u. Bordet (*Compt. rend.* **95**, (1882) 58) beobachteten, daß weiße Nebel entstehen, wenn man eine gesättigte NH_3-Lsg. mit NH_3-Gas unter Druck zusammenbringt und erklären diese Erscheinung durch Annahme der B. von Ammoniumhydroxyd.

Nach Beobachtungen von Knorr (*Ber.* **32**, (1899) 729) über die Addition von Aethylenoxyd an NH_3 scheinen in der wss. Lsg. nicht nur die Ionen $\overset{+}{NH_4}$ und $\overline{OH}$, sondern auch $\overline{NH_2}$ oder NH_3OH vorhanden zu sein.

IV. *Ammoniumhyperoxyd.* (Nomenklatur nach Melikoff u. Pissarjewsky). a) *Wasserfreies.* $(NH_4)_2O_2,H_2O_2$. — Man läßt auf eine konz. äth. Lsg. von H_2O_2 (aus käuflichem Wasserstoffsuperoxyd durch Extrahieren mit trockenem Aether, wiederholtes Trocknen und Eindampfen, eine auf —18 bis —20° abgekühlte, gesättigt äth. NH_3-Lsg. einwirken, wobei

man sofort einen Ueberschuß von NH_3 zusetzt. Es fällt eine schwere Fl. aus, die, in eine Kältemischung von Schnee und $CaCl_2$ gestellt, bei etwa —40° nach einiger Zeit zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Die Kristalle werden einmal mit trocknem Ae. gewaschen, auf Thon in ein durch die genannte Kältemischung abgekühltes Gefäß gelegt und mit dem Platinspatel abgepreßt.

Kristallisiert im regulären System. Zerfließt bei gewöhnlicher Temperatur und dissoziiert in NH_3 und H_2O_2, zuletzt unter lebhafter O-Entw. und spurenweiser B. von NH_4NO_2. Bei —40° langsame Dissoziation in NH_3 und H_2O_2. Reagiert stark alkalisch und zieht an der Luft lebhaft CO_2 an. L. in A. bei niedriger Temperatur, schwerer l. in Ae. unter teilweisem Zerfall; in gekühltem Lg. fast unl. Erzeugt wie H_2O_2 auf der Haut weiße Flecken. Mit KOH entwickelt es NH_3 unter Aufbrausen; mit verd. H_2SO_4 bildet es H_2O_2. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 89; *J. russ. phys. Ges.* **30**, (1900) 479; *Ber.* **30**, (1897) 3144; **31**, (1898) 152 und 446).

		MELIKOFF u. PISSARJEWSKY.	
H_2O_2	66.66	66.66	67.14
NH_3	33.33	33.77	32.40
$(NH_4)_2O_2,H_2O_2$	100.00	100.33	99.54

b) *Wasserhaltiges.* — Unter wenig von den obigen abweichenden Arbeitsbedingungen entstehen die Verbb. $(NH_4)_2O_2,H_2O_2,H_2O$ und $(NH_4)_2O_2,2H_2O_2,10H_2O$. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY. Ueber das Verhalten verd. Lsgg. von NH_3 gegen H_2O_2 vgl. S. 44.

V. *Ammoniumsalze.* a) *Bildung und Darstellung.* — α) Durch Zusammenbringen von gasförmigem oder wss. NH_3 oder Ammoniumkarbonat mit Säuren. Nach THOMSON (*Ber.* **4**, (1871) 308) findet beim Neutralisieren von wss. NH_3 mit SS. Kontraktion statt. Die Neutralisationswärme des NH_3 beträgt für H_2SO_4 28150 Kal., für HCl 24540 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **13**, (1876) 241). S. auch BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, (1871) 745, 864, 951, 1003, 1050). Flüssiges NH_3 bei —65° auf viel konz. H_2SO_4 gegossen, mischt sich nicht damit und reagiert erst allmählich mit geringer Heftigkeit. LOIR u. DRION (*Bull. Soc.* (*Paris*) **1860**, 186). — β) Durch Behandeln von Lsgg. der Salze der Erden, des Cr, Fe, In, Pb, Bi u. a. m. mit wss. NH_3, wobei Fällungen von Hydroxyden oder basischen Salzen dieser Metalle entstehen. Die l. Salze des Ba, Sr, Ca u. a. m. können durch $(NH_4)_2CO_3$ unter B. von Ammoniumsalzen zers. werden.

b) *Eigenschaften.* — Die Ammoniumsalze entsprechen in ihrer Zusammensetzung denjenigen der Alkalimetalle; sie sind kristallisierbar, isomorph mit den Kaliumsalzen, farblos, falls die S. ungefärbt ist, reagieren schwach sauer, neutral oder alkalisch und schmecken meistens stechend salzig. Karbonat, Borat, tertiäres Phosphat und Sulfid riechen bei gewöhnlicher Temperatur nach Ammoniak. Die Halogensalze des Ammoniums, sowie die Sauerstoffsalze mit flüchtiger Säure verflüchtigen sich bei genügend hoher Temperatur ohne Rückstand; diejenigen mit nicht oder schwer flüchtiger S. hinterlassen entweder das Oxyd (P_2O_5,B_2O_3), oder das NH_3 wirkt unter B. von W. und N reduzierend auf die S. z. B. CrO_3. Noch andere Ammoniumsalze, besonders die der organischen SS., erzeugen beim Erhitzen unter Austritt von W. Amide oder Nitrile. NH_4NO_2 zerfällt in N und W., NH_4NO_3 bildet N_2O; Karbonat: Carbamat und Harnstoff; Acetat und Benzoat erzeugen Acetamid und Benzamid, oder bei weitergehender Wasserbildung Acetonitril und Benzonitril; Oxalat bildet Cyan, Formiat Cyanwasserstoffsäure.

Bei der Elektrolyse von NH_4Cl in wss. Lsg. tritt am positiven Pol Cl, am negativen H und NH_3 auf. HISINGER u. BERZELIUS. Setzt man eine aus NH_4Cl geformte befeuchtete Schale auf ein mit dem positiven Pol verbundenes Platinblech und füllt sie mit Hg, in welches der negative Pol taucht, so schwillt das Hg, unter Entw. von Cl an der positiven

Platinplatte, zu Ammoniumamalgam vom fünffachen Volum an und seine Vegetationen fressen sich in NH_4Cl hinein. Beim Oeffnen der Kette fällt das Amalgam sogleich zu Hg zusammen. Aehnlich verhält sich eine befeuchtete Schale von Ammoniumkarbonat mit Hg gefüllt. H. Davy (*Gilb.* **33**, (1809) 247). Seebeck (*N. Gehl.* **5**, 482). Vgl. S. 225. — Wss. $(NH_4)_2SO_4$ zerfällt am negativen Pol in H und freies NH_3, am positiven Pol wird (bei Anwendung von Eisenelektroden) $Fe_2(SO_4)_3$ gebildet und erst später Sauerstoff entwickelt. Hisinger u. Berzelius. Die Gase enthalten keinen freien N. Bourgoin (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **11**, 39; **12**, 439; *J. B.* **1869**, 152). NH_4NO_3 liefert im geschmolzenen Zustande an der Kathode H mit wenig N, im gelösten Zustande an der Anode O, an der Kathode H, zuweilen mit etwas N. Faraday. In wss. NH_4NO_3 entwickelt der positive Eisendraht O, oxydiert und löst sich, der negative Eisendraht entw. kein Gas, doch sammelt sich um ihn NH_3. Hisinger u. Berzelius.

Viele Ammoniumsalze, selbst NH_4Cl, verlieren bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und besonders leicht beim Abdampfen ihrer wss. Lsg. einen Teil des NH_3. So verhalten sich nach Gladstone (*J. B.* **1859**, 118) auch das Sulfat, Oxalat und Citrat, nach Brücke (*Wien. Akad. Ber.* **57**, (1868) [2], 20; *C.-B.* **1868**, 376; *J. B.* **1868**, 869) auch das Nitrat und die Ammoniumsalze vieler organischer Säuren. S. bei den einzelnen Salzen. S. auch Leeds (*Chem. N.* **29**, (1874) 256).

Fixe Alkalien, Erdalkalien, Bleioxyd und andere nach der Formel M_2O oder MO zusammengesetzte Basen entwickeln beim Zusammenreiben mit festen, oder beim Vermischen mit wss. Ammoniumsalzen NH_3 (vgl. d. Bd. Seite 203); so können Ammoniumdoppelsalze oder Metallammoniake entstehen. Die Sesquioxyde zers. in W. gelöste Ammoniumsalze nicht; beim Glühen mit NH_4Cl bilden einige von ihnen Chlorid, wohl unter gleichzeitigem Auftreten von NH_3. — Einige Borate, tertiäre und sekundäre Phosphate, K_2CrO_4 und andere Chromate entwickeln beim Kochen mit wss. Ammoniumsalzen NH_3. Bolley (*Ann.* **68**, (1848) 122); Woodcock (*Chem. Soc.* [2] **9**, 785). — Eine Mischung von Kalk und Schwefel entwickelt Ammoniumsulfid. Mit Fe, Zn, am besten mit Zink-Eisen in Berührung entwickeln in W. gelöste Ammoniumsalze bei gewöhnlicher Temperatur oder rascher bei 40° Wasserstoff (bei Anwendung von 63 g $(NH_4)_2SO_4$ mehr als 12 l). NH_4NO_3 entwickelt unter denselben Umständen N_2O. Lorin (*Bull. Soc.* (*Paris*) [4] **4**, (1865) 429; *Ann.* **139**, (1866) 372; *J. B.* **1865**, 124).

Die einfachen Ammoniumsalze sind in W. fast alle ll. (Ihre Beschreibung siehe bei den einzelnen Säuren bzw. Salzen.) Ueber die Reaktionen vgl. d. Bd. S. 222. Mit vielen Metallsalzen geben die Ammoniumsalze Doppelsalze oder komplexe Verbindungen. Vgl. d. Bd. S. 222. —

VI. *Stickstoffammonium, stickstoffwasserstoffsaures Ammonium.* N_4H_4. — Am besten durch Einleiten von NH_3-Gas in eine alkoh. Lsg. von Diazohyppuramid und Fällen mittels Ae. Curtius (*Ber.* **24**, (1891) 3341). — Es bildet aus W. kristallisiert große wasserhelle Prismen, die an der Luft trübe werden, falls durch Ae. aus der alkoh. Lsg. gefällt, winzige, anisotrope Nädelchen, aus A. kristallisiert derbe, farblose, große Blätter, welche aus treppenförmig oder fächerförmig gruppierten Kristallindividuen bestehen, die in dieser Anordnung dem NH_4Cl täuschend ähnlich sind. Curtius (*Ber.* **24**, (1891) 3341); Curtius u. Rissom (*J. prakt. Chem.* [2] **58**, 1898) 261). — Ll. in W. und 80 %igem A., swl. in absolutem A., unl. in Ae und Benzol. — Reagiert schwach alkal., ist nicht hygroskopisch. — F = 160°; beginnt bei dieser Temperatur zu sieden und zu sublimieren. Die Dämpfe sind sehr giftig. Ungemein flüchtig. Schon bei Zimmertemperatur verflüchtigen sich die Kristalle langsam, indem sie zunächst trübe werden und nach einigen Tagen völlig verschwinden. Auch der letzte Rest von ihnen entwickelt beim Uebergießen mit Mineralss. unveränderte N_3H.

Curtius u. Radenhausen (*J. prakt. Chem.* [2] **43**, (1891) 207). Durch gelindes Erwärmen im Reagensrohr auf wenig mehr als 100° läßt es sich wie NH_4Cl von einer Stelle zur anderen sublimieren. Bei schnellem Erhitzen im offnen Reagierrohr explodiert es äußerst heftig. Curtius (*Ber.* **24**, (1891) 3341). Bildungswärme: $4N + 4H = N_4H_4$ (krist.) —25.3 Kal.; (gelöst) —32.3 Kal. — Neutralisationswärme: N_3H (verd.) + NH_3 (verd.) = N_4H_4 (verd.) + 8.2 Kal. — Lösungswärme: —7.08 Kal. Verbrennungswärme: N_4H_4 (krist.) + O_2 = $2N_2 + 2H_2O$ + 163.8 Kal. für konst. Vol., + 163.3 Kal für konst. Druck. Berthelot u. Matignon (*Compt. rend.* **113**, (1891) 672; *J. B.* **1891**, 239). Siehe auch R. Bach (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 241; *J. B.* **1892**, 364).

Beim Elektrolysieren der wss. Lsg. scheidet sich an der Platinanode Stickstoff, an der Kathode Wasserstoff neben freiem NH_3 ab. W. Hittorf (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 593).

Ueber das Spektrum der Verb. siehe Curtius u. Rissom (*J. prakt. Chem.* [2] 58, (1898) 261).

Bei der Explosion erzeugt das Stickstoffammonium Pressionen, welche denen der Schießbaumwolle nahe kommen. Explosionstemp. 1350 bis 1500°. Der Zerfall findet im wesentlichen nach der Gleichung statt: $2N_4H_4 = 3N_2 + H_2 + 2NH_3$; vom Ammoniak zersetzen sich nur 11 bis 20%. 1 kg des Salzes entw. 1148 l Gas, reduziert auf 0° und 760 mm Druck, die größte bisher beobachtete Gasmenge, die ein Sprengstoff entwickelt. Berthelot u. Vielle (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 339; *C.-B.* **1894**, II, 228).

Die Best. der Dampfdichte in der Barometerleere und bei 100° ergab die Hälfte der berechneten Zahl. Der Wert entspricht also einer vollkommenen Dissoziation in NH_3 und N_3H. Curtius u. Rissom (*J. prakt. Chem.* [2] 58, (1898) 261).

STICKSTOFF UND SAUERSTOFF — STICKSTOFF, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

A. Hydroxylamin. Oxyammoniak, NH_3OH.

W. Lossen. *Berl. Akad. Ber.* **1865**, 359; *J. prakt. Chem.* **96**, (1865) 462; *J. B.* **1865**, 157; *Zeitschr. Chem.* [2] **4**, 303; *C.-B.* **1869**, 346; *Zeitschr. Chem.* [2] **4**, 399; *C.-B.* **1869**, 353; *Ann. Suppl.* **6**, 220; *Ann.* **160**, (1871) 242; *C.-B.* **1871**, 756; *Ann.* **175**, (1875) 271; *J. B.* **1875**, 170; *Ber.* **8**, (1875) 357; *J. B.* **1875**, 171; *Ann.* **186**, (1877) 1; *J. B.* **1877**, 450.

E. Ludwig u. Th. Hein. *Ber.* **2**, (1868) 671; *Zeitschr. Chem.* [2] **6**, 211.

E. Frémy. *Compt. rend.* **70**, (1870) 61 und 1207; *Zeitschr. Chem.* [2] **6**, 138 u. 407.

E. J. Maumené. *Compt. rend.* **70**, (1870) 147; *C.-B.* **1870**, 199; *Zeitschr. Chem.* [2] **6**, 187; *Monit. sc.* [3] **12**, (1882) 467; *J. B.* **1882**, 238.

V. Meyer. *Ann.* **175**, (1875) 141; *J. B.* **1875**, 172; *Ber.* **8**, (1875) 215; *J. B.* **1875**, 251; *Ann.* **180**, (1876) 170; *J. B.* **1876**, 334; *Ber.* **9**, (1876) 701; *J. B.* **1876**, 345; *Ann.* **264**, (1891) 126; *J. B.* **1891**, 421.

E Divers. *J. Chem. Soc.* (*London*) **43**, (1883) 443; *J. B.* **1883**, 303; *J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 597; *J. B.* **1885**, 412; *J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 623; *J. B.* **1885**, 412; *J. Chem. Soc.* (*London*) **51**, (1887) 48; *J. B.* **1887**, 401; *Ber.* **20**, (1887) 1992; *J. B.* **1887**, 419; *C.-B.* **1897**, I. 31.

Lobry de Bruyn. *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **10**, (1891) 100; **11**, (1892) 18; *J. B.* **1891**, 421; *J. B.* **1892**, 577; *Ber.* **27**, (1894) 967.

L. Crismer. *Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **6**, (1891) 793; *J. B.* **1891**, 793; *J. B.* **1890**, 478.

J. W. Brühl. *Ber.* **26**, (1893) 2508, 2514; *J. B.* **1893**, 335, 918; *Ber.* **27**, (1894) 1347; *C.-B.* **1894**, II. 16; *Ber.* **32**, (1899) 507; *C.-B.* **1899**, I. 818.

F. Raschig. *Monit. sc.* [4] **1**, (1887) 1326; *J. B.* **1887**, 2542; *Ber.* **32**, (1899) 394; *C.-B.* **1899**, I. 725.

S. Tanatar. *Ber.* 26, (1893) 764 *Ref.*; *Journ. russ. phys. Ges.* **1893**, I. 342; *Ber.* **27**, (1894) 187; *Ber.* **32**, (1899) 241; *C.-B.* **1899**, I. 600; *Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 475; *C.-B.* **1902**, I. 1150.

Von W. Lossen 1865 entdeckt; längere Zeit nur in Lsg. oder in Verbb. mit SS. bekannt; 1891 von Crismer und auf anderem Wege fast gleichzeitig von Lobry de Bruyn als solches erhalten.

I. *Bildungsweisen*: A. *Auf anorganischem Wege.* — 1. Bei Einw. von H im Entstehungszustande auf NO, salpetrige S., Salpetersäure oder Salpetersäureäthylester; so beim Einleiten von NO in ein Gemenge von Sn und HCl, Ludwig u. Hein (*Ber.* **2**, (1868) 671); Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 623). Beim Zusammenbringen von Aethylnitrat mit diesem Gemenge. W. Lossen (*J. prakt. Chem.* **96**, (1865) 462; *Ann.* **160**, (1871) 242; *Zeitschrift f. Chem.* [2] **4**, 399, 403). In kleiner Menge (durch die Kupferrk. nachweisbar) bei Einw. von Sn auf HNO_3, Lossen, besonders bei gleichzeitiger Ggw. von HCl oder H_2SO_4. Divers (*J. Chem. Soc.* (*London*) **43**, (1883) 443). — 2. Durch Einwirkung von Sn und HCl auf NH_4NO_3, $NaNO_3$ oder KNO_3 Lossen; Béla Lengyel (*Ung. naturw. Ber.* **1**, (1884) 76). — 3. Bei Behandlung von einem Alkalimetall, ferner von Zn, Cd, Mg, Al mit HNO_3 in Ggw. von HCl oder H_2SO_4. Divers (*J. Chem. Soc.* (*London*) **43**, (1883) 443); Frémy (*Compt. rend.* **70**, (1870) 61 und 1207). — 4. Bei der Reduktion von $NaNO_2$ mittels Na-Amalgam. Maumené (*Compt. rend.* **70**, (1870) 147); Frémy. — 5. Bei der Einw. von SO_2, H_2S und von Sulfiden auf HNO_3. Frémy; Divers u. Haga (*C.-B.* **1897**, I. 31). — 6. Beim Behandeln von in W. suspendiertem $AgNO_2$ oder einer Lsg. von $CuSO_4$ und KNO_2 mit H_2S. In geringen Mengen auch bei Zusatz eines mäßigen Ueberschusses von SO_2 zu $AgNO_2$ und $HgNO_2$. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* (*London*) **51**, (1887) 48 u. 659). — 7. Bei der Elektrolyse von $NaNO_2$ oder KNO_2, Zorn (*Ber.* **12**, (1879) 1509), und von freier HNO_3, Tafel (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 289). — 8. Beim Erhitzen von hydroxylaminmono- und disulfonsauren Salzen mit SS. Raschig (*Ber.* **20**, (1887) 584 und 1158; *Ann.* **241**, (1887) 161). — 9. In kleinen Mengen beim Erhitzen von trockenem NO mit Wasserstoff in Ggw. von Pt-Schwamm auf 100 und 115 bis 120°. A. Jouve (*Compt. rend.* **128**, (1899) 435; *C.-B.* **1899**, I. 659); St. Cooke (*Chem. N.* 58, (1888) 103; *J. B.* **1888**, 463).

B. *Auf organischem Wege.* — 1. Bei der Reduktion und Zerlegung aliphatischer Nitroverbb., so des Nitromethan, Preibisch (*J. prakt. Chem.* [2] 7, (1873) 480 und 8, (1873) 316), des Dinitropropan, Dinitrobutan, der Aethylnitrolsäure, des Ammoniumsalzes des Nitroforms, V. Meyer u. Locher (*Ber* 8, (1875) 215, 701); Chancel (*Compt. rend.* 86, (1878) 1405), der Dinitrohephtylsäure Kachler (*J. B.* **1878**, 643) etc. — 2. Bei der Einw. von Halogenwasserstoffss. auf Knallquecksilber. Carstanjen u. Ehrenberg (*J. prakt. Chem.* [2] **25**, (1882) 232); Steiner (*Ber.* **16**, (1883) 1484 u. 2415). —

II. *Darstellung.* A. *Des wasserfreien Hydroxylamins.* 1. *Aus Hydroxylaminchlorhydrat und Natriummethylat.* — Man löst in 4 bis 5 l großen Glasballons unter gelindem Erwärmen je 400 g trockenes Hydroxylaminchlorhydrat in ca. 1.6 l absol. Methylalkohol und gießt in die noch warme Lsg. die äquivalente Menge einer Lsg. von Natriummethylat. Das gebildete NaCl scheidet sich größtenteils ab, die Temperatur erhöht sich und kann den Kp. des Methylalkohols erreichen. Man läßt etwas erkalten und überzeugt sich, daß noch ein wenig überschüss. Hydroxylaminchlorhydrat vorhanden ist, indem man einige Tropfen der Lsg. verdampft und den Rückstand erhitzt. Zeigt derselbe alkal. Rk., so fügt man von dem Chlorhydrat soviel hinzu, bis eine derartige Probe nicht mehr alkal. reagiert. Dann filtriert man das NaCl ab, wäscht mit kochendem Methylalkohol aus und destilliert die Lsg. des freien Hydroxylamins unter einem Druck von 100 mm Hg. Sorgt man für gute Abkühlung, so kann man, wenn der niedere Druck einmal erreicht ist, in einem voll-

ständig geschlossenen Apparat die Dest. ausführen, wodurch Verluste von Methylalkohol vermieden werden. Ist derselbe zum größten Teil entfernt d. h. ist die bei der Verarbeitung von 1.2 kg Hydroxylaminsalz erhaltene Lsg. auf 3/4 bis 1 l eingeengt, so destilliert man in kleineren Portionen bei etwa 40 mm Druck in Fraktionierkolben, deren Ableitungsrohr möglichst tief am Halse angesetzt ist. Durch die beständige Zers. des Hydroxylamins, die um so stärker ist, je höher und je länger erhitzt wird, wird eine erhebliche Menge W. gebildet, so daß man nach dem Verjagen des Methylalkohols eine wss. Lsg. zu destillieren hat. In dem Maße, als die Konzentration zunimmt, macht sich ein lästiges Schäumen bemerkbar, welches man durch Aufgießen von Vaselin vermindern kann. Wenn das feste Hydroxylamin überzugehen beginnt, wird der aus einem Fraktionierkolben bestehende Rezipient durch eiskaltes W. gekühlt. Beim Wechseln der Vorlage hat man darauf zu achten, daß man die Luft nicht zu dem noch warmen Hydroxylamin in den Dest.-Kolben treten läßt, weil sonst dasselbe sich zu erhitzen beginnt und sich unter heftiger Explosion zersetzen kann. Auch ist es nötig, die Dest. so rasch als möglich auszuführen; dieselbe verlangt bei der erheblichen Verdampfungswärme des Hydroxylamins eine große Flamme. Ausbeute: aus 1200 g Hydroxylaminchlorhydrat 100 g reines Hydroxylamin. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **10**, (1891) 100; **11**, (1892) 18; *J. B.* **1891**, 421; **1892**, 577). Wegen der explosiven Eigenschaften des Hydroxylamins empfiehlt LOBRY DE BRUYN (*Ber.* **27**, (1894) 967), zwischen zwei Fensterscheiben aus dickem Glas zu arbeiten. — J. W. BRÜHL (*Ber.* **26**, (1893) 2508) empfiehlt zur Erzielung besserer Ausbeuten, schon beim Beginn der Destillation möglichst hohes Vakuum anzuwenden und tunlichst rasch zu destillieren. Er verwendet einen mit Eiswasser gespeisten Kühler und stellt die Vorlage des Apparates in eine Eis-Kochsalzmischung. Ausbeute: 66% der Theorie. — LOBRY DE BRUYN (*Ber.* **27**, (1894) 967) hält das Kühlen mit Eiswasser nur bei der Verarbeitung kleiner Quantitäten für zweckmäßig, da eine etwaige Verstopfung des Kühlers mit Explosionsgefahr verbunden ist. Gleicher Ansicht ist UHLENHUTH (*Ann.* **311**, (1900) 117).

2. *Aus Zinkchlorid-Hydroxylamin.* — α) Die gut getrocknete Verb. $ZnCl_2,2NH_2OH$ (vgl. Bd. IV, 1, S. 53) wird im Vakuum mit frisch destilliertem Anilin (auf 10 g der Zinkverb. 20 ccm Anilin) auf dem Wasserbad der Dest. unterworfen. Zuerst entweicht eine stark lichtbrechende Fl.; wenn die Dest. ihrem Ende zugeht, kristallisieren die letzten Tropfen bei ihrem Eintritt in die abgekühlte Vorlage, worauf das flüssige Destillat ebenfalls anfängt, in großen, durchsichtigen Lamellen zu erstarren. Die kristallinische M. wird unter Vermeidung jeglicher Feuchtigkeit abgesaugt und zuletzt mit absol. Ae. gewaschen. — β) Man leitet in einen Kolben, der einige Gramm der Verb. $ZnCl_2,2NH_2OH$ und 100 ccm Ae. enthält, trockenes NH_3-Gas ein. Die Zn-Verb. bläht sich auf, und wenn nach Beendigung der Rk. der Ae. abgegossen und im Vakuum destilliert wird, hinterbleiben farblose Kristalle von reinem Hydroxylamin. L. CRISMER (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **6**, (1891) 793; *J. B.* **1891**, 442; *Ber.* **25**, (1892) 75 Ref.). —

3. *Aus Hydroxylaminphosphat.* — Grobkörniges tertiäres Hydroxylaminphosphat wird in Anteilen von 20 g unter vermindertem Druck über freier Flamme aus einem mit Luftkühler versehenen 100 ccm-Fraktionierkolben destilliert. Die Hauptmenge geht unter 13 mm Druck bei 135 bis 137° (Thermometerkugel im Salz) über und erstarrt in der Vorlage beim Abkühlen mit Eis. Mit öfteren Unterbrechungen kann man schließlich, vorausgesetzt, daß der Druck nicht über 30 bis 40 mm Hg steigt, bis auf 170° erhitzen, ohne daß Explosion eintritt. Die etwa 1/2 Stunde währende Operation ergibt durchschnittlich 5.7 g Destillat mit 76.65% freiem Hydroxylamin d. h. eine Ausbeute von 43.3%. R. UHLENHUTH (*Ann.* **311**, (1900) 117; *C.-B.* **1900**, II. 12). Zur Vorsicht beim Destillieren auch kleiner Mengen von freiem Hydroxylamin mahnt eine äußerst heftige Explosion, über die WOLFFENSTEIN u. GROLL (*Ber.* **34**, (1901) 2417) berichten.

β. Darstellung der wässrigen Lösung. — Durch Zerlegen von Hydroxylaminsulfat mit Barytwasser; in alkoh. Lsg. durch Behandlung einer konz. wss. Lsg. des Sulfats oder Nitrats mit alkoholischem Kali. W. LOSSEN (*Berl. Akad. Ber.* **1865**, 359; *J. prakt. Chem.* **96**, (1865) 462; *Ann.* **160**, (1871) 242).

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Wasserfreies Hydroxylamin kristallisiert in großen, durchsichtigen Lamellen, CRISMER (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **6**, (1891) 793), in Nadeln, LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **11**, (1892) 18; *J. B.* **1892**, 577), in langen farblosen Spießen. BRÜHL (*Ber.* **26**, (1893) 2508). F = 33°, wenige Stunden nach der Darst. F = 27.5°. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **10**, (1891) 100; *J.* **1891**, 421). Nach BRÜHL bei eingesenktem Thermometer F = 32 bis 33°, im Kapillarrohr F = 33 bis 34°. Verflüssigt kann es in der Ruhe auf 0° abgekühlt werden, heftig erschüttert wird es fest. — Kp_{22} = 56 bis 57°. — Sehr hygroskopisch; zerfließt bei kurzem Stehen an der Luft. Geruchlos und flüchtig. — D.

des kristallisierten Hydroxylamins = 1.35, des geschmolzenen 1.235 (bei 18°), LOBRY DE BRUYN. Nach BRÜHL ist $D_4^0 = 1.2255$, $D_4^{10} = 1.2156$, $D_4^{23.5} = 1.2044$ für die fl. Verb.

Brechungsindex nach EYKMANN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **11**, (1892) 18; *J. B.* **1892**, 577).

40°	14°
$n_\alpha = 1.43359$	$n_\alpha = 1.44123$
$n_\beta = 1.44229$	$n_\beta = 1.45025$
$n_A = 1.42298$	$n_A = 1.43025$
$(A - 1)\ Mv = 11.59$	$(A - 1)\ Mv = 11.57$
$\frac{A^2-1}{A^2+2}\ Mv = 6.98$	$\frac{A^2-1}{A^2+2}\ Mv = 6.95$

Brechungsindex n bei 23.5° nach BRÜHL:

Li = 1.43754	$H_\alpha = 1.43801$	Na = 1.44047
Tl = 1.44323	$H_\beta = 1.44652$	$H_\gamma = 1.45137$

und $N_\alpha = 0.2180$ $N_{Na} = 0.2190$

$M_\alpha = 7.193$ $M_{Na} = 7.228$

$N_\gamma - N_\alpha = 0.0057$; $M_\gamma - M_\alpha = 9.190$

Nach der ermittelten Molekulardispersion

$$\left(\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma + 2}\right)\frac{P}{d} - \left(\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right)\frac{P}{d} = 0.19$$

übt die Verb. eine auffallend geringe Farbenzerstreuung aus.

Löst sich in jedem Verhältnis in Wasser. Lösungswärme —3.8 Kal. pro 1 Gramm-Molekül. BERTHELOT u. MATIGNON (*J. B.* **1892**, 352). Die wss. Lsg. von NH_2OH ist geruchlos; sie reagiert alkalisch und läßt bei der Dest. NH_3 und unzersetztes Hydroxylamin mit dem W. übergehen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Mischt sich auch mit Methyl- und Aethyl-A. in jeder Menge. Die konz. Lsg. ist jedoch in Bezug auf das feste Hydroxylamin übersättigt; beim Abkühlen scheiden sich nach Berührung mit einem Kristallfragment Nadeln oder Lamellen ab. Wl. in Propyl-A. — In kochendem Ae. lösen sich etwa 1.2%. Beim Erkalten scheiden sich Nadeln ab und die Lsg. enthält noch 0.85%. Essigäther löst bei gewöhnlicher Temp. 1.6%, Chloroform 0.3%. In Benzol und Petroläther so gut wie unl. — CS_2 und Aceton verbinden sich damit. LOBRY DE BRUYN.

In reinem Zustand nach LOBRY DE BRUYN monatelang haltbar. Da es durch alkalische Substanzen zersetzt wird, müssen die Glasgefäße, in welchen es aufbewahrt wird, vorher mit S. ausgespült werden. Ggw. von Salzen begünstigt die Zers.; Aufbewahren im Dunkeln verhütet sie nicht. — Nach BRÜHL zersetzt sich die Verb. in starrem Zustand nicht; auch in flüssigem Zustand scheint bei 0° keine Zers. zu erfolgen. Dieselbe beginnt bei 10° unter Bläschenbildung (wesentlich N); über 20° tritt eine kontinuierliche Gasentw. ein, die mit der Temperatur zunimmt, BRÜHL. — Nach LOBRY DE BRUYN entwickelt sich neben N bei der Selbstzers. auch N_2O. — Verd. wss. Lsgg., die frei von Salzen sind, sind lange haltbar und zeigen auch bei höherer Temperatur ziemliche Beständigkeit. Konz. Lsgg. dagegen zers. sich an der Luft ziemlich schnell. S. auch DIVERS u. THIMIDSU (*Chem. N.* **52**, (1885) 7); FRÉMY (*Compt. rend.* **70**, (1870) 61, 1207); LOSSEN (*Monatsb. Preuss. Akad.* **1865**, 539; *Z. Chem. Ph. Math.* **1**, (1865) 551).

Auf einem Platinblech langsam erhitzt, verbrennt es mit gelber Flamme. — Frisch dargestellt detoniert ein Tropfen der Verb. mit dem Getöse eines Kanonenschusses, wenn man ihn im Probierglas auf freier Flamme erhitzt. BRÜHL. Auf Filtrierpapier oder Asbest gebracht, erhitzt sich das Hydroxylamin von selbst infolge rascher Oxydation. LOBRY DE BRUYN.

IV. *Chemisches Verhalten.* A. *Freies Hydroxylamin.* — Oxydiert sich an der Luft durch Einw. des Sauerstoffs langsam unter B. von NH_4NO_2; in reinem Sauerstoff entstehen weiße Nebel ohne merkbare Erwärmung (S. auch oben unter „Beständigkeit"). Besonders oxydabel ist die Verb., wenn sie etwas freies Alkali enthält. Im Chlorstrom entzündet sie sich; Br und J zersetzen Hydroxylamin ohne Feuererscheinung unter B. von HBr und HJ. Nebenher entstehen Wasser und N.

PCl_3 und PCl_5 verursachen Entflammung. In Chloroform entsteht eine weiße, amorphe Masse.

CO, NO und N_2O sind ohne Einw.; flüssiges N_2O wird reduziert. CO_2 und CS_2 werden in großer Menge unter geringer Erwärmung absorbiert unter B. flüssiger Verbb., die auch bei —10° nicht erstarren. Die Verb. mit CS_2 färbt sich langsam gelb, dann orange und scheidet schließlich Schwefel ab.

Na wirkt unter Entflammung auf Hydroxylamin ein; mit äth. Lsg. der Verb. entwickelt sich Wasserstoff, und es bildet sich ein weißer, voluminöser, amorpher, sehr hygroskospischer Körper $NaONH_2$, welcher an der Luft zerfließt, sich aufbläht und manchmal sogar entzündet. Vgl. Bd. II, 1, S. 300.

Mg-Pulver, Schwefel und gewöhnlicher Phosphor reagieren nicht mit Hydroxylamin. Erhitzter Zn-Staub reduziert es zu NH_3, wobei manchmal Entzündung oder Explosion eintritt.

BaO ruft Entflammung hervor. Festes NaOH und kristallisiertes $Ba(OH)_2$ reagieren nicht mit geschmolzenem Hydroxylamin, sondern lösen sich reichlich darin auf. An der Luft bläht sich die Lsg. auf, zieht Sauerstoff an und erhitzt sich allmählich von selbst.

Einige Tropfen Hydroxylamin mit 5 ccm 2.5%igem Wasserstoffsuperoxyd vermischt, veranlassen eine Gasentw. (N?); die Lsg. enthält dann salpetrige S. NaOBr veranlaßt heftige Oxydation.

Die Superoxyde des Ba und Pb veranlassen ebenfalls Entflammung.

Festes $KMnO_4$ mit geschmolzenen Hydroxylamin in Berührung gebracht, veranlaßt sofort das Entstehen einer weißen Flamme. Gepulvertes $K_2Cr_2O_7$ ruft, mit einem einzigen Tropfen zusammengebracht, augenblicklich heftige Explosion hervor. CrO_3 und $(NH_4)_2Cr_2O_7$ wirken weniger heftig.

Chlorate, Perchlorate und Bromate sind ohne Einw. Wird ein Tropfen H_2SO_4 zugesetzt, so erfolgt Entzündung. — Jodate und Jodsäure werden ohne Feuererscheinung reduziert. — Gepulvertes $AgNO_3$ wird zu Ag reduziert. — Wasserfreies $CoSO_4$ wird in eine braune, voluminöse Masse verwandelt. Wasserfreies $CuSO_4$ veranlaßt Entflammung, das hydratische Salz wird mit Heftigkeit reduziert. Die wasserfreien Sulfate des Ni, Mn, Mg und Zn sind ohne merkliche Einw. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **11**, 18; *J. B.* **1892**, 577).

B. *Wässrige Lösung.* — Zersetzt sich rasch, wenn sie etwas NaOH oder KOH enthält. Die Prodd. der Zers. sind NH_3, N, N_2O, H_2O, nach KOTOLOW (*Ber.* **26**, (1893) 761 *Ref.*) auch salpetrige S. W. R. DUNSTAN u. T. S. DYMOND (*J. Chem. Soc.* (*London*) **51**, (1887) 646; *J. B.* **1887**, 408); TANATAR (*Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 475). Vgl. V. MEYER (*Ann.* **264**, (1891) 126), 408). Anwesenheit von etwas Platinschwarz beschleunigt die Zers. wesentlich, O. LOEW (*Ber.* **20**, (1887) 144) und begünstigt nach TANATAR die B. von N_2O. Auch Ggw. von NH_3 beschleunigt die Selbstzers. V. MEYER u. CONSTAM (*Ann.* **214**, (1882) 328) beobachteten, daß Hydroxylamin beim Stehen mit konz. NH_3 sich über Nacht total zersetzte.

Wirkt stark reduzierend auf Cu-, Hg-, Ag-, Au-Salze; bei längerem

Erhitzen auch auf Platinchlorid. E. Fremy (*Compt. rend.* **70**, (1870) 61 und 1207); Lossen (*Ber.* 8, (1875) 357).

Aus der Lsg. von $CuSO_4$ fällt wss. NH_2OH einen erst schön grasgrün, dann schmutzig kupferfarben gefärbten Nd., welcher sich in überschüssigem Hydroxylamin ohne Gasentw. zu einer farblosen Fl. löst. Wird dieselbe der Luft ausgesetzt, so entsteht an der Oberfläche ein schmutzig graugrüner Nd., der sich beim Umschütteln oder gelinden Erwärmen löst, solange überschüssiges Hydroxylamin vorhanden ist. Die Lsg. entwickelt beim Erhitzen Gas; die farblose Lsg., mit einem Tropfen Kalilauge oder Barytwasser versetzt, scheidet einen orangegelben Nd. aus, wahrscheinlich CuOH. — Aus alkal. Kupferlösung scheiden auch sehr stark verdünnte Lsgg. von Hydroxylaminsalzen sogleich CuOH ab. Nach Donath (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abtlg.) **75**, (1877) 566; *J. B.* **1877**, 228) entweicht dabei fast der ganze Stickstoffgehalt als N_2O; NH_3 tritt nur in Spuren auf. — Alkoh. Hydroxylaminlsg. fällt aus Kupfervitriol einen grasgrünen, weniger veränderlichen Nd., der durch Zusatz von viel alkoh. Hydroxylamin dunkellasurblau, nach dem Trocknen neben H_2SO_4 wieder grün wird und sich beim Kochen mit W. unter Gasentw. in Cu_2O verwandelt. — Ammoniakalische Kupferlsg. wird entfärbt. Kalilauge scheidet dann langsam CuOH aus.

Aus $HgCl_2$-Lsg. scheidet NH_2OH einen anfangs gelblichen Nd. aus, der sich rasch in HgCl, oder bei Ueberschuß von Hydroxylamin unter Gasentw. in Metall verwandelt. Es lassen sich aus Mercurisalzen und Hydroxylamin Körper darstellen, welche den Mercuriammoniumsalzen entsprechen. $HgCl_2$ und alkohol. Hydroxylamin gibt bei -10^0 $HgCl_2,2(NH_2.OH)$. Adams.

$AgNO_3$ gibt mit wss. NH_2OH eine schwarze Fällung; der Nd. wird unter heftiger Gasentw. zu Metall reduziert. Aus Goldsalzen, Frémy, und aus Platinchlorid, Lossen (*Ber.* 8, (1875) 357), wird das Metall abgeschieden.

Alkalische $KMnO_4$-Lsg. wird reduziert. Nach A. Thum (*Monatsh. Chem.* **14**, (1892) 294) wird dabei das NH_2OH zu Azohydrol ($N_2O_3H_2$), einem bestimmten intermediären Oxydationsprod. K_2CrO_4-Lsg. wird in der Kälte nicht verändert; beim Erhitzen färbt sie sich dunkel; Zusatz von wenig H_2SO_4 bewirkt heftige Gasentw. und Abscheidung eines braunen Nd., der sich in mehr S. mit dunkler Farbe löst.

Selendioxyd wird unter Abscheidung von Se reduziert. Hinsberg (*Ann.* **260**, (1890) 40).

Bei diesen Reduktionen ist N_2O das Hauptoxydationsprodukt oder sogar das einzige auftretende. Donath (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **75**, (1877) 566); Knorre u. Arndt (*Ber.* **33**, (1900) 30); Meyering (*Ber.* **10**, (1877) 1940). — Dagegen entwickelt Chromsäure N neben nitrosen Dämpfen. de Coninck (*Compt. rend.* **127**, (1898) 1028; *C.-B.* **1899**, I. 265). — Bei der Oxydation mit Vanadinpentoxyd tritt N sogar als Hauptprod. auf, Knorre Arndt (*Ber.* **33**, (1900) 30), nach K. Hofmann u. Küspert (*Ber.* **31**, (1898) 64) als einziges Produkt. — In der Lsg. sind meist auch wechselnde Mengen von HNO_2 und HNO_3 enthalten. Knorre u. Arndt. — Versetzt man die wss. Lsg. mit einer durch Sättigen einer 10%igen Natronlauge mit Chlor in der Kälte bereiteten Lsg. von NaOCl, so bildet sich auch bei starker Kühlung Stickstoff und Chlor. Möhlau u. Hoffmann (*Ber.* **20**, (1887) 1504) nehmen bei dieser Rk. die intermediäre B. einer Verb. H_2NOCl an, welche nach: $2H_2NOCl = N_2 + Cl_2 + 2H_2O$ zerfällt.

Mit HNO_2 erfolgt im ganzen glatte Umsetzung nach: $NH_2OH + NO_2H = 2H_2O + N_2O$. —

Oxydierende Wirkung zeigt das Hydroxylamin außer bei der Bildung

von N_2O gelegentlich seines Zerfalles (Selbstoxydation) auch bei der Einw. auf eine alkal. Suspension oder ammoniakalische Lsg. von $Fe(OH)_2$, welches unter Reduktion des Hydroxylamins zu NH_3 glatt in $Fe(OH)_3$ übergeht. F. Haber (*Ber.* **29**, (1896) 2444). —

Bei der Elektrolyse von Hydroxylamin werden nach Ssarvasy (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 3; *C.-B.* **1900**, I. 465) unter den verschiedensten Versuchsbedingungen sowohl Oxydations- wie Reduktionsprodd. gebildet. —

Freies Hydroxylamin löst viele Salze auf und verbindet sich mit ihnen nach Art des Kristallwassers. Besonders KJ, KBr und KCN lösen sich in großen Mengen; auch von $NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, NaCl, KCl werden nicht unerhebliche Mengen (ca. 11—14 %) aufgenommen. Die Lsgg. von $Ba(NO_3)_2$ und K_2SO_4 in Hydroxylamin geben beim Vermischen keinen Nd. von $BaSO_4$. Geschmolzenes Hydroxylamin löst NH_3-Gas begierig auf (bis zu 20 %); auch festes NaOH wird reichlich aufgenommen.

V. *Physiologische Wirkung.* — Freies Hydroxylamin ruft auf der Haut nach einiger Zeit die B. von Blasen hervor. Doch konnte Lobry de Bruyn bei der Einw. der Dämpfe gelegentlich des Arbeitens mit der Verb. eine schädliche Wirkung nicht beobachten. Wirkt giftig, sowohl wenn es intravenös oder subkutan, als auch wenn es vom Magen aus einverleibt wird. Nach der Vergiftung läßt sich salpetrige S. im Blut nachweisen. Bertoni u. Raimondi (*Gazz. chim.* **12**, (1882) 199; *J. B.* **1882**, 1221: *Ann. chim. farm.* [4] **11**, (1890) 102; *J. B.* **1890**, 2279). — Wirkt giftig auf Bakterien, Infusorien usw. In der Verdünnung 1 : 1000 ein Antiseptikum. Löw (*Arch. Physiol. Pflüger* **35**, (1884) 516); Bertoni (*Schweiz. Wochenschr. Pharm.* **28**, (1890) 383); Pasquali (*B. Chim. Pharm.* **19**, 1894); Eichhoff (*Monatsh. Dermatolog.* **8**, 12); Marpmann (*Pharm. Centralhalle* **30**, (1889) 245). — Es vermindert den Blutdruck in derselben Weise wie Amylnitrit. Lauder, Bruton u. Bockenham (*Proc. R. S.* **45**, (1889) 352; *Ber.* **22**, (1889) 507 Ref.). — Es verändert die Blutkörperchen morphologisch. L. Lewin (*Arch. experiment. Pathol.* **25**, 306; *Toxikologie* II. Aufl. 61). — Starkes Blutgift, das rasch den Blutfarbstoff in Methämoglobin neben wenig Hämatin verwandelt. Raimondi u. Bertoni (*Rend. istit. Lombard* **15**, 122); C. Binz (*Virchow's Arch* **113**, 1); Lewin. — Die alkoh. Lsg. reizt und rötet die Haut. W. Lossen.

VI. *Konstitution.* — Die nach Raoult ausgeführte Molekulargewichtsbest. ließ auf ein Molekül der Größe NOH_3 schließen. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **11**, (1892) 18; *J. B.* **1892**, 577).

Dem chemischen Verhalten besonders bei verschiedenen Rkk. mit organischen Verbb. entspricht am besten die Konstitution $N\begin{cases}H\\H\\OH\end{cases}$, welche auch allgemeine Annahme gefunden hat. Spektrochemische Unterss. von Brühl (*Ber.* **32**, (1899) 507; *C.-B.* **1899**, I. 818) bestätigen diese Struktur vollständig.

Donath (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abtlg.) **75**, (1877) 566; *J. B.* **1877**, 288) glaubte mit Rücksicht auf die geringe Flüchtigkeit des freien Hydroxylamins eine verdoppelte Formel

$H_3 \equiv N\langle{}^{O}_{O}\rangle N \equiv H_3$ annehmen zu müssen. S. auch Lossen (*Ann.* **175**, (1875) 271).

S. S. Kotolow (*J. B.* **1891**, 425) schloß aus dem Umstand, daß die zu erwartende Rk. $NH_2OH + NH_3 = N_2H_4 + H_2O$ auch bei 24stündigem Erhitzen auf 100° nicht erfolgt, daß die Verb. keine Hydroxylgruppe enthält, sondern $H_3 \equiv N = O$ konstituiert sei. — F. Haber (*Ber.* **29**, (1896) 2444) glaubt, man müsse dem Hydroxylamin als oxydierendem Agens diese Struktur, als reduzierendem diejenige $H_2 = NOH$ zuschreiben. — E. Wagner (*J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 721; *C.-B.* **1899**, I. 244) leitet das Hydroxylamin vom Wasserstoffsuperoxyd ab durch Ersatz einer OH-Gruppe durch $-NH_2$; er erklärt daraus die gleichzeitige Oxydations- und Reduktionsfähigkeit, die das Hydroxylamin besitzt. Siehe auch Tanatar (*Ber.* **32**, (1899) 241); Brühl (*Ber.* **32**, (1899) 507).

VII. *Hydroxylaminsalze.* — Das Hydroxylamin vereinigt sich mit den SS. gleich dem NH_3 ohne Austritt von W. zu Hydroxylamin- (richtiger Hydroxylammonium-)salzen. $NH_2OH + HCl = NH_3.OH.Cl$. — $2NH_2OH + H_2SO_4 = (NH_3.OH)_2SO_4$. — $3NH_2OH + H_3PO_4 = (NH_3OH)_3,PO_4$. — Ein Karbonat ist nicht bekannt. Nach V. Meyer (*Ann.* **175**, (1875) 141; *J. B.* **1875**, 172) scheint auch ein Nitrit nicht existenz-

fähig zu sein, da sich beim Zusammenbringen der konz. Lsgg. von Hydroxylaminsulfat und $NaNO_2$ unter starker Erwärmung N_2O bildet. — Die Bildungswärme der Hydroxylaminsalze bei ihrem Entstehen aus Base und S. scheint geringer zu sein als diejenige der Ammoniumsalze. — Man kennt auch Salze welche aus 2 Mol. $NH_2.OH$ und 1 Mol. Säure einer einbasischen entstehen z. B. $(NH_2.OH)_2HBr$, Adams (*Americ. Chem. Journ.* 28, (1902) 206).

A. *Darstellung.* 1. *Aus Salpetersäureäthylester.* — Man beschickt mehrere große Kolben mit je 120 g Salpetersäureäthylester, 400 g Zinngranalien, 800 bis 1000 ccm HCl (D. 1.19) und deren dreifachem Volumen W. Nach einigem Stehen beginnt die Rk. und vollzieht sich, durch Umschütteln gefördert, ohne äußere Erwärmung. Der Inhalt der Kolben mit dem gleichen Vol. W. (oder mit mehr) verdünnt, mit H_2S vom Zinn, das als SnS_2 ausfällt, befreit, und eingeengt, läßt NH_4Cl oder bei unvollständigem Ausfällen mit H_2S Pinksalz auskristallisieren, dem ein Gemenge von Salmiak und salzs. Hydroxylamin folgt. In der Mutterlauge bleiben salzs. Diäthylhydroxylamin, Eisenchlorid und die Chloride anderer Metalle, mit welchen das Zinn oder die Salpeters. verunreinigt waren. — Man befreit das Gemenge von NH_4Cl und $NH_3.OH.Cl$ durch möglichst wenig kalten abs. A. von der Mutterlauge, kocht es mit abs. A. bis zur Lsg. des Hydroxylaminsalzes und versetzt das Filtrat noch heiß mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure, wobei $(NH_4)_2PtCl_6$ ausfällt. Da das Hydroxylaminchlorhydrat dabei keine Verbindung eingeht, wird es nach dem Einengen kristallisiert erhalten. 120 g Salpeters.-Ester geben bei dieser Arbeitsweise etwa 47 g Hydroxylaminsalz. Lossen.

2. *Aus Stickoxyd und Stannochlorid.* — Man leitet NO aus einem Glasgasometer, im langsamen, regelmäßigen Strome durch eine Reihe von 4 bis 6 miteinander verbundenen Kolben, welche eine kochende Mischung von Zinngranalien und HCl enthalten, gießt nach zwei Stunden vom ungelösten Sn ab, fällt aus der verd. Lsg. das Sn mit H_2S, filtriert, verdampft das Filtrat zur Trockne und erhält ein Gemenge von NH_4Cl, $NH_3.OH.Cl$ und Eisenchlorid. Durch Waschen mit kaltem, absol. A., Auflösen in kochendem, wobei der Salmiak größtenteils ungelöst bleibt, Fällen des Ammoniums mit alkoh. H_2PtCl_6 und Filtrieren wird eine Lsg. erhalten, aus welcher genug Ae. das Hydroxylaminsalz ausscheidet. Es wird mit Ae. gewaschen und aus absol. A. umkristallisiert. E. Ludwig u. Hein (*Ber.* 2, (1868) 671).

3. *Aus HNO_2 oder HNO_3 bzw. deren Salzen.* — *α*) Man erwärmt Sn mit konz. HCl, setzt, wenn sich reichlich H entwickelt, salpetrige S., deren Salze oder Salpeters. zu, fällt das Zinn mit NH_3, verdunstet das Filtrat auf dem Wasserbad, zieht mit absol. A. aus und verfährt im übrigen wie bei 1. Fremy (*Compt. rend.* 70, (1870) 61 und 1207; *Ztschr. Chem.* [2] 6, 138, 407). — *β*) 200 g NH_4NO_3 werden mit 2170 g HCl (D. 1.12) und in 3 bis 4 Anteilen mit 552 g Sn versetzt unter sorgfältiger Vermeidung der namentlich im Anfang eintretenden Erwärmung. Maumené (*Compt. rend.* 70, (1870) 147; *Ztschr. Chem.* [2] 6, 187); Donath (*Wien. Akad. Ber.*, 2. Abtlg., 75, (1877) 566) empfiehlt, an Stelle des NH_4NO_3 Natriumnitrat zu verwenden. — *γ*) Nach Bela Lengyel (*Ung. naturw. Ber.* 1, (1884) 76; *J. B.* **1884**, 355) verfährt man folgendermaßen: 100 g gepulvert. KNO_3 werden in einem geräumigen Kolben mit $^1/_2$ l HCl (25 bis 30 $^0/_0$ig) übergossen. Zu der Mischung setzt man nach und nach unter Kalthalten des Kolbens 200 g granuliertes Sn. Nach 2 bis 3 Stunden ist die Reaktion beendet. Man verdünnt mit W., fällt das Sn mit H_2S, filtriert und reduziert die noch freie Salpeters. enthaltende Lsg. mit Zn, wobei das gebildete Hydroxylamin nur wenig zerstört wird. Gibt die Lsg. keine Salpeters.-Rk. mehr, so wird sie eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit W. auf, fällt dann das Zn aus der alkalisch gemachten Fl. mit H_2S, dampft neuerdings ein und zieht aus der trockenen Salzmasse das Hydroxylaminsalz mit absol. A. aus. —

Ausführliches über die Einw. von Sn auf HNO_3 in Ggw. von HCl oder H_2SO_4 siehe auch Divers (*J. Chem. Soc.* (*London*) **43**, (1883) 443) und Divers u. Tetsukichi Shimidzu (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 597); ferner Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 623; *Chem. N.* **52**, (1885) 87).

4. *Aus Na_2NO_2 mit Na_2SO_3.* — Beide werden etwas unter 0° zusammengebracht, worauf man durch zweitägige Erwärmung auf 90 bis 95° das entstandene Produkt hydrolysiert, dann neutralisiert, vom Na_2SO_4 abfiltriert und das Hydroxylaminsulfat auskristallisieren läßt. E. Divers u. T. Haga (*C.-B.* **1897**, I, 31).

5. *Aus hydroxylaminodisulfonsaurem Natrium.* — Man mischt 1 Mol. $NaNO_2$ mit 2 Mol. $NaHSO_3$ in wss. Lsg. bei 0°: $NaNO_2 + 2NaHSO_3 = N(OH)(SO_3Na)_2 + NaOH$. Aus der Fl. gewinnt man durch Versetzen mit einem Kaliumsalz das schwerlösliche hydroxylamindisulfons. Kalium. Die wss. (nicht alkalische) Lsg. desselben gibt beim Kochen Hydroxylaminsulfat, das durch fraktionierte Kristallisation von dem schwerer l. K_2SO_4 getrennt werden kann. F. Raschig (*Ann.* **241**, (1887) 161; *Z. angew. Chem.* **1**, (1888) 58; *D. R.-P.* 41987; *Monit. sc.* [4] **1**, (1887) 1326).

6. Ueber die Darst. aus KNO_2 und hydroschwefliger S. siehe LIDOW (*Journ. russ. phys. Ges.* **1884**, I, 751; *Ber.* **18**, (1885) 100 Ref.).

7. *Elektrolytische Darstellung aus* HNO_3. — Nach J. TAFEL (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 289) läßt man zu 50%iger H_2SO_4 in einem Elektrolyseur, dessen Kathode aus gut amalgamiertem Blei und dessen Anode aus reinem Pb besteht, unter guter Kühlung und bei Durchgang eines Stromes von 60 bis 120 Amp. pro qdm langsam 50%ige Salpeters. fließen, so daß stets deutliche Wasserstoffentw. wahrnehmbar ist, und rührt die Kathodenfl. stets kräftig um. Wenn die gesamte Salpeters. eingetragen ist, wird noch weiter bis zu ihrem gänzlichen Verschwinden reduziert. S. auch BÖHRINGER u. SÖHNE (*D. R.-P.* Kl. 12_k Nr. 133457 und Nr. 137697).

8. *Aus Knallquecksilber.* — Man trägt 100 g etwas feuchtes Knallquecksilber in 300 g konz. reine HCl, wobei sich nur im Anfang etwas HCN, während der ganzen Operation aber reichlich CO_2 entwickelt. Es wird einige Zeit erwärmt, vom abgeschiedenen HgCl abfiltriert und das verd. Filtrat durch H_2S vom Hg befreit. Beim Eindampfen hinterläßt die Fl. salzs. Hydroxylamin, das nach einmaligem Umkristallisieren aus heißem A. völlig rein ist. Ausbeute: 100 g Knallquecksilber geben 33 g Hydroxylaminsalz. CARSTANJEN u. EHRENBERG (*J. prakt. Chem.* [2] **25**, (1882) 233). —

9. *Aus der freien Base und Säuren.* —

B. *Chemisches Verhalten.* — Die Hydroxylaminsalze sind im W. ll.; das tertiäre Phosphat und das Oxalat sind swl. in W. Viele lösen sich in A. Sie bilden leicht übersättigte Lsgg. und sind meistenteils in festem Zustand kristallwasserfrei. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter stürmischer Gasentw. —

KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, auch Karbonate der Alkalimetalle entziehen, letztere unter CO_2-Entw., den wss. oder alkoh. Lsgg. die S.; ein Ueberschuß von mäßig konz. KOH oder NaOH zerlegt das freiwerdende Hydroxylamin unter B. von NH_3, N und N_2O. MgO zerlegt das Chlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht; beim Erwärmen entwickeln sich stürmisch Gase und NH_3. W. LOSSEN.

Viele Verbb. werden durch Hydroxylaminsalze reduziert, z. B. $KMnO_4$; Chromsäure und Chromate; Jodsäure; Vanadate; Fe^{III}-, Cu^{II}-, Hg^{II}-Salze; Kaliumpersulfat; die Hypochlorite des Na, K, Ca. — Mit SO_2 entsteht aus den Hydroxylaminsalzen Sulfaminsäure. RASCHIG (*Ber.* **32**, (1899) 394); Vgl. TANATAR (*Ber.* **32**, (1899) 241).

Mit verschiedenen Metallsalzen geben die Hydroxylaminsalze Doppelverbb.: es läßt sich z. B. die Verb. $Al.NH_3OH.(SO_4)_2,12H_2O$ herstellen und ebenso ganz analoge Verbb. des Cr^{III} und Fe^{III}. MEYERING (*Ber.* **10**, (1877) 1946). Magnesiumsulfat liefert das Doppelsalz $MgSO_4.(NH_2OH)_2.H_2SO_4, 6H_2O$. Mit $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $MgCl_2$ und $MnCl_2$ wurden dagegen keine Doppelsalze erhalten.

Aehnlich wie NH_3 vermag auch NH_2OH mit verschiedenen Metallsalzen Verbb. zu bilden. Letztere besitzen aber nicht immer die bemerkenswerte Beständigkeit der Metallammoniakverbb. Dargestellt wurden z. B. $ZnCl_2,2NH_2OH$; $CdCl_2,2NH_2OH$; $BaCl_2,2NH_2OH$. CRISMER (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **3**, (1890) 114; *J. B.* **1890**, 478); $PtCl_2,4NH_2OH$; $Pt(OH)_2,4NH_2OH$; $PtSO_4,4NH_2OH,H_2O$. ALEXANDER (*Ann.* **246**, (1888) 239). Verbb. mit den Karbonaten des Zn, Fe, Mn, Ni. GOLDSCHMIDT u. SYNGROS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 129); Hydroxylaminverbb. der Co- und Mn-Salze, W. FELDT (*Ber.* **27**, (1894) 401); $NiSO_4,6NH_2OH$, UHLENHUT (*Ann.* **307**, (1899) 333). — Auch gut charakterisierte Verbb. mit Uransäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Vanadinsäure bzw. mit Salzen dieser Säuren sind bekannt. K. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 75), K. HOFMANN u. KOHLSCHÜTTER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 463; *Ann.* **307**, (1899) 314).

Saure Eigenschaften besitzt das Hydroxylamin in der Verb. NH_2ONa, LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **11**, (1892) 18), in $HO.Ca.ONH_2$,

auch im Hydroxylaminuranat, HOFMANN u. KOHLSCHÜTTER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 463).

C. *Physiologische Eigenschaften.* — Nach A. PASQUALI (*Boll. Chim. Farm.* **1894**, 19; *Ap.-Z.* **1894**, 815) sind die Salze des Hydroxylamins zwar giftig, wirken aber nur in größeren Dosen tödlich. Bei Hunden ist die tödliche Dosis 0,632 g pro kg Körpergewicht.

Nach V. MEYER und E. SCHULZE (*Ber.* **17**, (1884) 1554) sind Hydroxylaminsalze auch für Pflanzen Gifte und hemmen deren Entwicklung. —

VIII. *Analytisches.* a) *Nachweis.* — Kocht man Hydroxylaminchlorhydrat mit Kupfersulfat, so scheidet sich CuCl aus. PbO_2 verwandelt sich auch mit sehr verd. Lsgg. von Hydroxylamin oder seinen Salzen in $Pb(OH)_2$ (bzw. $PbCl_2$ oder $PbSO_4$). Kalilauge und CS_2 ergeben eine erst gelbe, dann orangefarbene Fl.; mit CS_2 und basischem Bleiacetat oder $Pb(OH)_2$ tritt bei gelindem Erwärmen eine intensive kanariengelbe Färbung auf, welche auf Zusatz von Säuren rasch verschwindet, auf Zusatz von KOH schnell in schwarz übergeht. A. PASQUALI (*Bol. Chim. Farm.* **1894**, 19; *Ap.-Z.* **1894**, 815). — Wird Hydroxylamin oder die neutrale Lsg. seiner Salze mit einigen Tropfen einer Lsg. von Nitroprussidnatrium versetzt und dann mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, so entsteht eine schön fuchsinrote Färbung. A. ANGELI (*Gaz. chim.* **23**, (1893), II, 101; *J. B.* **1893**, 2068). Sehr empfindliche Rk., doch ist die Ggw. einer größeren Menge von Ammoniumsalz zu vermeiden. (Hydrazin gibt die Rk. nicht.) S. auch L. J. SIMON (*Compt. rend.* **137**, (1903) 986; *C.-B.* **1904**, I, 145). — Wird die zu prüfende Lsg. mit Natriumacetat übersättigt, eine Spur Benzoylchlorid hinzugefügt, bis zum Verschwinden des stechenden Geruches (etwa 1 Minute) geschüttelt, mit wenig verd. Salzs. angesäuert und etwas $FeCl_3$ eingetropft, so entsteht eine violettrote Färbung (auf der B. von Benzhydroxams. beruhend). Die Rk. läßt Spuren von Hydroxylamin erkennen, versagt aber bei Anwesenheit verschiedener Substanzen. E. BAMBERGER (*Ber.* **32**, (1899) 1803). — Nach BALL (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 9; *C.-B.* **1902**, I, 543) kocht man die zu untersuchende Lsg. mit 1 bis 2 Tropfen gelben Ammoniumsulfides bis eine Fällung von Schwefel entsteht, fügt dann 2 bis 3 ccm Ammoniaklsg. ($D = 0.88$) und schließlich ein gleiches Vol. reinen, absol. A. hinzu. Die Lsg. wird purpurfarbig. Außerordentlich empfindliche Rk.

b) *Quantitative Bestimmung.* — α) Durch Reduktion von $Fe_2(SO_4)_3$ und Bestimmung des gebildeten $FeSO_4$ mit $KMnO_4$. MEYERINGH (*Ber.* **10**, (1877) 1940; *J. B.* **1877**, 1038). Vgl. auch RASCHIG (*Ann.* **241**, (1887) 190); AMAT (*Compt. rend.* **111**, (1890), 678); A. LEUBA (*Ann. chim. anal. appl.* 9, (1904) 246; *C.-B.* **1904**, 729). — β) Mit FEHLING'scher Lösung: Lösen des gebildeten Cu_2O in $Fe_2(SO_4)_3$ und Titration des $FeSO_4$ mit $KMnO_4$. JONES u. CARPENTER (*Proc. Cambr. Phil. Soc.* **12**, III, 218; *C.-B.* **1903**, II, 1396). Vgl. auch MEYERINGH. — γ) Zersetzung der Hydroxylaminlösung mit überschüssiger alkal. Permanganatlösung und Rücktitration mit As_2O_3. THUM (*Monatsh. Chem.* **14**, (1894) 294). Vgl. K. HOFMANN u. KÜSPERT (*Ber.* **31**, (1898) 64). — δ) Durch Titration mit Jodlösung. MEYERING, TAMEMASA HAGA (*J. Chem. Soc.* (*London*) **51**, (1887) 794). — ε) Durch Oxydation mit schwefelsaurer V_2O_5-Lösung und Titration des gebildeten V_2O_4 mit $KMnO_4$ bzw. Messung des gebildeten N nach: $2NH_2.OH + O = N_2 + 3H_2O$. K. HOFMANN u. KÜSPERT; KNORRE u. ARNDT (*Ber.* **33**, (1900) 30). — ζ) Das Hydroxylaminsalz wird durch das Chlorid oder Sulfat des Titansesquioxyds nach $Ti_2O_3 + NH_2.OH = 2TiO_2 + NH_3$ verwandelt, A. STÄHLER (*Ber.* **37**, (1904) 4732), und der Ueberschuß von Titansalz mit $KMnO_4$, $FeCl_3$ oder $KClO_3$ bestimmt. KNECHT (*Ber.* **36**, (1903) 166). — η) Freies Hydroxylamin läßt sich acidimetrisch mit Methylorange als Indikator bestimmen. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **11**, (1892) 18; *J. B.* **1892**, 577).

B. Stickoxydul, N_2O.

W. HENRY. *Manchester Mem.* [2] **4**, (1824); *Ann. Phil.* **24**, 299 u. 344; *Kastn. Arch.* **3**, 223.
PLEISCHL. *Schweigg. J.* **38**, 461.
FARADAY. *Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 257; *Ann.* **56**, (1845) 153; *Berzel. J. B.* **25**, 22; **26**, 32.
NATTERER. *Ann.* (*Pogg.*) **62**, (1844) 133; *Berzel. J. B.* **25**, 53.
DUMAS. *Compt. rend.* **27**, (1848) 463; *Ann.* **68**, (1848) 224; *J. B.* **1847** u. **1848**, 382.
BERTHELOT. *Compt. rend.* **77**, (1873) 1448; **90**, (1880) 779; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **26**, (1876) 101.
WÜLLNER. *Ann.* (*Wied.*) **4**, (1878) 321.
VILLARD. *Compt. rend.* **106**, (1888) 1602; **118**, (1894) 1096; **119**, (1894) 368; *Ann. Chim. Phys.* [7] **11**, (1897) 289.
RAYLEIGH. *Proc. R. S.* **62**, (1898) 204; **74**, (1904) 520.
SABATIER u. SENDERENS. *Compt. rend.* **120**, (1895) 618 u. 1202; **135**, (1902) 278; *Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **13**, (1895) 870.

Stickstoffoxydul, Lachgas, Lustgas. Entdeckt 1776 von PRIESTLEY („dephlogistiertes Salpetergas"); zuerst analysiert von H. DAVY.

Kommt in der Natur nicht vor.

I. *Bildung.* 1. *Aus NO.* — Durch Einw. von H_2S, trockener oder feuchter Schwefelleber, feuchter Eisen- oder Zinkfeile, gewässertem Eisensulfid, wss. Sulfitlsg., von SO_2, KUHLMANN (*Dingl. pol. J.* **211**, (1874) 24); durch Einw. von $SnCl_2$; von NH_3, GAY LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **1**, (1816) 394; *Gilb. Ann.* 58, (1818) 29), von alkalischer Pyrogalluss.-Lsg., LECHARTIER (*Compt. rend.* **89**, (1879) 308). — NO, in Eisenvitriol gelöst, läßt sich durch Reduktionsmittel, namentlich durch Ferrooxyd, in N_2O verwandeln. J. GAY (*Compt. rend.* **89**, (1879) 410).

2. *Aus salzsaurem Hydroxylamin.* — Durch Zersetzung der wss. Lsg. mit alkal. Cu-Lsg. DONATH (*Wien. Akad. Ber.* **75**, (1877) 566).

3. *Aus untersalpetriger S. und konz. H_2SO_4.* — Dieselbe Zers. findet bei längerem Stehen der wss. Lsg. statt, besonders bei Ggw. von etwas Alkali. THUM (*Monatsh. Chem.* **14**, (1893) 294).

4. *Aus salpetriger Säure oder Nitriten.* α) Durch SO_2 in gelinder Wärme, FRÉMY (*Compt. rend.* **70**, (1870) 61; *J. B.* **1870**, 272). — β) Mittels Naamalgam oder $SnCl_2$ ZORN (*Ber.* **15**, (1882) 1258). — γ) Durch $Fe(OH)_2$ DUMREICHER (*Wien. Akad. Ber.* 82, (1880) 560). — δ) Durch Erhitzen von $NaNO_2$ mit Hydroxylaminsulfat in wssr. Lsg. GUYE u. BOGDAM (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1494). Nach V. MEYER (*Ann.* **175**, (1875) 141) entwickelt sich beim Zusammenbringen konzentrierter Lsgg. von $NaNO_2$ und Hydroxylaminsulfat N_2O unter starker Erwärmung. Verd. wss. Lsgg. wirken dagegen erst beim Kochen aufeinander ein.

5. *Aus HNO_3.* — α) Bei Einw. von SO_2. — β) Beim Auflösen von Zn, Sn, Fe. — Auch Cu erzeugt bei —10° mit HNO_3 (D. 1.217) N_2O. MILLON (*J. Pharm.* **29**, 179). — γ) Bei Einw. von $SnCl_2$ auf Königswasser. GAY-LUSSAC. (S. auch bei HNO_3). — δ) Nach SCHLÖSING (*Compt. rend.* **66**, (1868) 237) bei der Fäulnis oder Milchsäuregärung organischer Prodd., wenn in der Fl. Nitrate enthalten sind.

II. *Darstellung.* 1. *Aus Ammoniumnitrat.* — Man erhitzt durch Schmelzen entwässertes, chlorfreies, neutrales NH_4NO_3 auf 170 bis 260°. (Nach THILO (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 532) ist die meiste Handelsware des NH_4NO_3 nicht genügend rein). Bei zu starkem Erhitzen des Salzes kann heftige Explosion erfolgen. Das mit dem N_2O übergehende NO wird durch $FeSO_4$ fortgeschafft. — CASENEUVE (*J. B.* **1885**, 416) empfiehlt zur Vermeidung von Explosionen, das NH_4NO_3 sorgfältig in einer Schale zu trocknen, noch warm in die Retorte zu bringen, anfänglich mit ganz kleiner Flamme zu erhitzen und die Temperatur bis zum Beginn der Zers. des Salzes allmählich zu steigern. Sobald letztere eintritt, dreht man die Flamme sofort wieder zurück. Auch soll die Operation nicht bis zur vollständigen Zers. des Salzes fortgesetzt werden, da sonst leicht Ueberhitzung eintritt. — A. LIDOFF (*J. russ. phys. Ges.* **35**, 59; *C.-B.* **1903**, I. 808) erhitzt in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase eine Mischung von NH_4NO_3 (bei 105° getrocknet) mit trockenem Seesand auf 260 bis 285°. Auf dem Rohr läßt sich ein kleines Aluminiumluftbad mit Thermometer verschieben. — Das Gas wird durch wss. $FeSO_4$-Lsg. und eine Emulsion von $FeSO_4$ in konz. H_2SO_4 gereinigt. Ist im NH_4NO_3 Salmiak enthalten, so entwickelt sich auch Chlor, das durch KOH entfernt wird. 100 g NH_4NO_3 liefern 27.8 Liter Gas von 0°.

2. Durch Erhitzen eines Gemisches von $NaNO_3$ (17 T.), KNO_3 (20 T.) und $(NH_2)_2SO_4$ (13 bis 14 T.). — Die Mischung wird in einer Retorte zuerst auf 230°, schließlich auf 300° erhitzt. Der Apparat muß so gebaut sein, daß das entstehende W. nach seiner Kondensation nicht in die Retorte zurücktropft. An Stelle des Salpeters kann auch $Pb(NO_3)_2$ verwendet werden. W. SMITH (*J. Soc. chem. Ind.* **12**, (1893) 10; *J. B.* **1893**, 337; *D. R.-P.* 71279). GROUVELLE's Methode (*Ann. Chim. Phys.* **17**, 351), statt des NH_4NO_3 ein Gemenge von 3 Teilen KNO_3 u. 1 T. NH_4Cl zu erhitzen, gibt ein Gemisch von Cl,N und NO, das nach PLEISCHL (*Schweigg. J.* **38**, 461) wenig, nach SOUBEIRAN (*Ann.* **28**, (1838) 59) gar kein N_2O enthält. — Siehe auch W. SMITH u. W. ELMORE (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 633).

3. *Mit Hilfe von Zinn oder Zink.* — α) Man erwärmt eine Lsg. von $SnCl_2$ in HCl auf dem Wasserbad und trägt mit Hilfe eines bis auf den Boden reichenden Rohres Salpeterkristalle ein, wobei eine gleichmäßige Entw. eintritt. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, (1848) 229; *J. B.* **1847** u. **1848**, 382). — β) Ein Gemenge von 5 Tl. Zinnsalz, 10 Tl. HCl (D. 1.21) und 0.9 Tl. HNO_3 (D. 1.38) wird erhitzt. Nach der ersten, heftigen Gasentw., die nur wenig N_2O enthält, beginnt regelmäßige, reichliche Entw. Die Mischungsverhältnisse müssen genau eingehalten werden, um Unregelmäßigkeit in der Gasbildung oder sogar Explosion zu vermeiden. GIACOMO CAMPARI (*J. B.* **1888**, 505). — γ) Nach BASSET (*Chem. N.* **53**, (1886) 172; *J. B.* **1886**, 445) löst die Mischung von 1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. HNO_3 und 3 Vol. Wasser Zinn in der Kälte unter stetiger Entw. von fast reinem N_2O auf. — δ) Zn wird in einem Gemisch von 1 Vol. konz. HNO_3, 1 Vol. H_2SO_4 und 9 bis 10 Vol. W. gelöst und das Gas mit $FeSO_4$ gewaschen. H. SCHIFF (*Ann.* **118**, (1861) 84; *J. B.* **1861**, 152). S. auch FR. MARECK (*J. B.* **1885**, 355).

4. *Aus dem Hydrat des N_2O.* — Um reinstes N_2O zu erhalten, entw. P. VILLARD (*Compt. rend.* **118**, (1894) 1096; *J. B.* **1894**, 438) das Gas aus Stickoxydulhydrat (siehe dort). —

Da kaltes W. beträchtliche Mengen des Gases absorbiert, fängt man N_2O über Hg oder über warmem W. auf, oder, falls es verdichtet werden soll, auch in Kautschuksäcken. (Ueber die Verdichtung des N_2O s. d. Bd. S. 245.)

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Farbloses Gas von schwachem, angenehmem Geruch und süßem, angenehmem Geschmack.

D = 1.3629 BERTHOLLET; 1.614 DALTON; 1.52951 A. LEDUC (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 1); 1.52951 RAYLEIGH (*Proc. R. S.* **62**, (1898) 204); 1.5301 (auf 0.01 %$_0$ genau) LEDUC (*Compt. rend.* **140**, (1905) 642).

1 Liter Gas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1.9752 g, COLIN; 1.97788 g, P. GUYE u. A. PINTZA (*Compt. rend.* **139**, (1904) 677); 1.97745 g RAYLEIGH; 1.97803 g, LEDUC.

Das Molekulargewicht fand STAS zu 43.98 (berechnet 43.64 für H = 1). DUMREICHER (*Wien. Akad. Ber.* **82**, (1880) 560) gibt an, daß das Gas erst bei 100° normale Dichte besitzt.

Molekularvolumen = 4.49 (für H = 1), Molekularquerschnitt = 2.72, Molekularhalbmesser = 1.65. A. NAUMANN (*Ann. Suppl.* **5**, 252). — E. DORN (*Ann.* (*Wied.*) **13**, (1881) 378 berechnete den Durchmesser σ der Molekularsphäre zu 10^7 σ = 1.8 mm. — Ueber die Molekulargröße siehe auch J. H. JEANS (*Phil. Mag.* [6] **8**, (1904) 692).

Ausdehnungskoeffizient = 0.0037067. JOLLY (*Ann.* (*Pogg.*) **1874** (Jubelbd.) 82). — Das Verhältnis B des Wertes von p·v bei einer Atmosphäre zu dem entsprechenden Werte bei $^1/_2$ Atm. ist bei 11.0° B = 1.00327. RAYLEIGH (*Proc. R. S.* **74**, (1904) 446; *C.-B.* **1905**, I. 914).

Reibungskoeffizient = 0.000168, O. E. MEYER (*Ann.* (*Pogg.*) **143**, (1871) 14); 0.000160 MEYER u. SPRINGMÜHL (*Ann.* (*Pogg.*) **148**, (1873) 520); bei 0° = 0.0001353, bei 100° = 0.0001815; WÜLLNER (*Ann.* (*Wied.*) **4**, (1878) 321; *J. B.* **1878**, 73).

Bildungswärme des gasförmigen N_2O aus den Elementen —18320 Kal., THOMSEN (*Ber.* **6**, (1873) 1533; *J. B.* **1872**, 67); —20600 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 779; *J. B.* **1880**, 118). Aus NO und N_2 + 3255 Kal., THOMSEN.

Spezifische Wärme bei konstantem Vol. c_0 = 0.15130; c_{100} = 0.17384; Verhältnis der spez. Wärme bei konstantem Druck zu der bei konstantem Volumen bei 0° und 100° ist K_0 = 1.3106, K_{100} = 1.27238. Wärmeleitungsfähigkeit k_0 (bei 0°) = 0.0000350 (berechnet 0.0000313), k_{100} (bei 100°) =

0.0000506 (ber. 0.0000483); daraus $\frac{k_{100}}{k_0} = 1.4468$ (ber. 1.5413). WÜLLNER (*Ann.* (*Wied.*) 4, (1878) 321; *J. B.* 1878, 73). S. auch WIEDEMANN (*Ann.* (*Pogg.*) 157, (1876) 1). — Die Verbrennungstemperatur eines Gemisches N_2O mit Cyan berechnen BERTHELOT u. VIEILLE (*J. B.* **1884**, 90), vollständige Verbrennung vorausgesetzt, zu t = 3596 bis 4149°.

Brechungsindex des gasförmigen $N_2O = 1.000503$; $\frac{n-1}{d} = 0.255$; $\frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{1}{d} = 0.170$. L. BLEEKRODE (*Proc. R. S.* **37**, (1884) 339). — Der absolute Wert des tausendfachen Brechungsüberschusses (no — 1) der Na-Linie für die Temperatur 0° und den Druck 760 mm ist $1000 (n_0 - 1) = 0.5084$. MASCART (*Compt. rend.* 78, (1874) 617; *J. B.* **1874**, 149). Für die CAUCHY'sche Dispersionsformel $\left[n = A\left(1 + \frac{B}{\lambda^2}\right)\right]$, in welcher λ die Wellenlänge bedeutet, ist die Konstante B = 0.0127. MASCART (*Compt. rend.* 78, (1874) 679; *J. B.* **1874**, 150). —

H. BECQUEREL (*Compt. rend.* 90, (1880) 1407; *J. B.* **1880**, 177) bestimmte in Beziehung auf die magnet. Drehung der Polarisationsebene in N_2O die Werte

Drehung f. Na-Licht			
Direkt gemessen:	Verhältnis R zur Drehung des fl. CS_2	Brechungsexponent n:	$\frac{R}{n^2 (n^2-1)}$
16.02′	0.000393	1.0005159	0.381

Die DE. ist nach BOLTZMANN (*Wien. Akad. Ber.* **69**, (1874) 795; *J. B.* **1874**, 143) $\sqrt{D} = 1.000497$, nach J. CLEMENČIČ (*Wien. Akad. Ber.* **91**, (1885) 712) = 1.000579. —

Die Schallgeschwindigkeit in N_2O verhält sich zu der in H_2 wie 1 : 4,7. A. KUNDT (*Ann.* (*Pogg.*) **135**, (1868) 357). Siehe auch C. BENDER (*Ber.* **6**, (1873) 665; *J. B.* **1873**, 9).

1 Vol. W. absorbiert bei 760 mm Druck und

0°	5°	10°	15°	20°	25°
1.3052	1.0954	0.9196	0.7778	0.6700	0.5962 Vol. N_2O.

Absorptionskoeffizient $C = 1.30521 - 0.0453620\,t + 0.00068430\,t^2$ nach CARIUS (*Ann.* **94**, (1855) 140; *J. B.* **1855**, 280). — $C = 1.30521 - 0.045362\,t + 0.0006843\,t^2$ nach WIEDEMANN (*Ann.* (*Wied.*) **17**, (1882) 349). — $C = 1.30224 - 0.046184\,t + 0.00071904\,t^2$ nach BELLATI u. LUSSANA (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 281).

Nach HENRY (*Kast. Arch.* **3**, 223) verschluckt 1 Vol. W. bei gewöhnlicher Temperatur 0,78 bis 0,86, nach DALTON (*Ann. Phil.* **9**, 186 und **10**, 38) 0,80, nach SAUSSURE 0,76, nach PLEISCHL (*Schweigg. J.* **38**, 461) bei 18° 0.708 Vol. Gas. Die wss. Lsg. des Gases besitzt süßlichen Geschmack. Zum Sieden erhitzt, entwickelt die Lsg das Gas wieder unverändert.

Ueber die Löslichkeit von N_2O in Salzlsgg., SS., Basen siehe GORDON (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 1); W. ROTH (*Z. physik. Chem.* **24**, (1897) 114); GEFFCKEN (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 257). Ueber die Diffussion von N_2O durch W. siehe G. HÜFNER (*Ann.* (*Wied.*) **60**, (1897) 134). —

Auch von A., Ae., flüchtigen und fetten Oelen wird es absorbiert. Für A. ist der Absorptionskoeffizient bei 760 mm Druck $C = 4.17805 - 0.0698160\,t + 0.0006090\,t^2$ nach CARIUS; $C = 4.19044 - 0.074477\,t + 0.0007857\,t^2$ nach BELLATI u. LUSSANA (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 281). — Für Petroleum ist der Absorptionskoeffizient bei 20° = 2.11, bei 10° = 2.49.

Auch Holzkohle absorbiert N_2O. Das von 1 ccm Kohle absorbierte Maximalvolumen ist nach FAVRE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 209) 99 ccm, nach SAUSSURE (*Bibliothèque Britannique* 1812, t. 49 und 50) 40 ccm. Die Absorptionswärme, bezogen auf 1 Aequivalent, ist 3718 Kal.

IV. *Chemisches Verhalten.* — 1. Bei hoher Temperatur zerfällt N_2O in N und O; nebenbei bilden sich kleine Mengen höherer Oxyde des Stickstoffs. — Im zugeschmolzenen Rohr ½ Stunde auf 520° erhitzt, zersetzen sich nach BERTHELOT (*Compt. rend.* 77, (1874) 1448) kaum 1.5 % des Gases; dabei bildet sich ein höheres Oxyd. LANGER u. MEYER (*Pyrochemische Unterss. Braunschweig* **1885**, 65) fanden

dagegen bei 900° die Zers. nahezu vollständig. M. A. HUNTER (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 441) fand, daß die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Temperatur (700 bis 900°) ziemlich gut wiedergegeben wird durch die VAN'T HOFF'sche Gleichung $\ln k = -\frac{A}{T} + C$. Feuchtigkeit beeinflußte die Geschwindigkeit des Zerfalls nur wenig. Stets traten kleine Mengen höherer Stickoxyde auf. — Ueber die Explosion durch Fulminate siehe MAQUENNE (*Compt. rend.* **121**, (1895) 424).

Auch elektrische Entladungen bewirken Zers. des N_2O. Unter dem Einfluß des Funkenstroms der Induktionsmaschine vergrößert sich das Vol. durch Zerlegung in O und N anfangs auf das $1\frac{1}{2}$fache; bei fortgesetzter Einw. treten rote Dämpfe auf. GROVE (*Ann.* **63**, 1; *J. B.* **1847** u. **1848**, 326); H. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann.* **113**, (1860) 137; *J. B.* **1860**, 26); BERTHELOT (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **26**, (1876) 101; *J. B.* **1876**, 165). Letzterer fand, daß auch durch dielektrische Ueberströmungen das N_2O in einigen Stunden größtenteils zerlegt wird. — Kurzwellige elektrische Strahlen zerlegen N_2O ebenfalls unter B. von NO_2. WARBURG u. REGENER (*Sitzungsber. Preuss. Akad.* **1904**, 1228). — Eine elektrisch glühende Eisenspirale oder ein von Eisenspitzen überströmender Flammenbogen zerlegt N_2O rasch unter B. von Fe_2O_3 unter Hinterlassung eines dem ursprünglichen Vol. N_2O gleichen Vol. N_2. BUFF u. HOFMANN (*Ann.* **113**, (1860) 137).

2. Mit 1 Vol. H gemengt und durch den elektrischen Funken entzündet oder durch ein glühendes Rohr geleitet, verpufft 1 Vol. N_2O zu W. und 1 Vol. N; bei weniger Wasserstoff wird etwas HNO_3 erzeugt. PRIESTLEY; H. DAVY; W. HENRY. Platinschwamm erglüht im Gasgemenge von N_2O und H unter B. von W. und Stickstoff. DÖBEREINER, DULONG u. THÉNARD. Bei überschüssigem H entsteht auch NH_3. KUHLMANN (*Dingl. pol. J.* **211**, (1874) 24). — Ebenso wie Platinschwamm wirkt Palladiumschwarz. MONTEMARTINI (*J. B.* **1891**, 426); HUNTER (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 441; *C.-B.* **1905** II. 1483). — Aehnlich wirkt auch reduziertes Ni und Cu, letzteres aber erst bei 180°. SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* **135**, (1902) 278).

Auch verpufft bei Einw. des elektrischen Funkens oder bei Glühhitze das N_2O mit NH_3, Kohlenwasserstoffen, PH_3 und H_2S unter B. von N, und in den beiden letzteren Fällen von H_3PO_4 bzw. schwefliger Säure. — Selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff verpufft nach THENARD mit N_2O schon bei gewöhnlicher Temperatur; nach BERZELIUS erst, wenn hinzutretende Luft die Entzündung des Phosphorwasserstoffs bewirkt oder (sehr heftig) durch den elektrischen Funken. Dabei bildet 1 Vol. Phosphorwasserstoff mit 3 Vol. N_2O Wasser, Phosphorsäure und 3 Vol. N. THOMSON. Bei überschüssigem N_2O zersetzen sich 4 Vol. PH_3 mit 21 Vol. N_2O. DUMAS. (Nach: $2PH_3 + 8N_2O = P_2O_5 + 3H_2O + 8N_2$ sollte sich 1 Vol. PH_3 mit 4 Vol. N_2O zersetzen.) — Auch die Mischungen von CO und N_2O, sowie von Cyan und N_2O lassen sich durch elektrische Funken verpuffen.

3. Glühende Kohle verbrennt im Gase lebhafter, als in der Luft, 1 Vol. des N_2O in 1 Vol. N und $\frac{1}{2}$ Vol. CO_2 verwandelnd. H. DAVY. Ein Licht brennt lebhafter, als in der Luft, ein glimmender Span entflammt. — Erhitztes Bor verbrennt zu B_2O_3, H. DAVY, und zu Stickstoffbor. H. DEVILLE u. WÖHLER. Phosphor kann in dem Gase verdampft und selbst mit einem rotglühenden Fe berührt werden, ohne sich zu entzünden; wird er jedoch mit einem weißglühenden Fe berührt, oder angezündet in das Gas gebracht, so verbrennt er darin fast so lebhaft, jedoch kürzer, als in O zu P_2O_5 unter Abscheidung von N und B. von etwas NO_2. An der Luft zum schwachen Brennen gebrachter S verlischt im N_2O, lebhaft brennender fährt darin in rosenroter Flamme zu brennen fort und erzeugt SO_2. Dabei lassen B, P und S auf 1 Vol. N_2O 1 Vol. N übrig. H. DAVY. Ein Gemisch von Schwefeldampf und N_2O, durch den elektrischen Funken entzündet, bildet SO_2 und bei geeigneter Abkühlung Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid. CHEVRIER (*Compt. rend.* **69**, (1869) 136). Siehe auch BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, (1874) 1448).

4. Kalium und Natrium, in N_2O gelinde erhitzt, verbrennen anfangs unter heftiger Feuererscheinung zu Superoxyden, welche sich bei weiterem Erhitzen in Nitrite verwandeln, während N und O übrig bleiben. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Cd oxydiert sich nach und nach beim Erhitzen auf 300°, Pb langsam bei derselben Temperatur; Fe verbrennt schon unter 170° zu Fe_2O_3; Co verbrennt unvollkommen gegen 230° zu CoO; Ni oxydiert sich unter Entflammung zu grünem NiO; Cu wird erst oberhalb 150° langsam in Cu_2O verwandelt; Palladiumhydrid reagiert gegen 250° wenig und gibt W., Pd selbst bleibt unverändert. SABATIER u. SENDERENS (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **13**, (1895) 870; *Compt. rend.* **120**, (1895) 618; *J. B.* **1895**, 559). — Nach PRIESTLEY verbrennt eine stark erhitzte Stahlfeder im N_2O fast so lebhaft wie im Sauerstoff; nach H. DAVY oxydieren sich auch glühendes Mn, Zn und Sn und hinterlassen ein unverändertes Volumen N. — In einem Ballon mit W. und Eisenspänen wird N_2O reduziert zu N, gleichzeitig entsteht etwas H; Mg-Pulver wirkt viel rascher unter starker H-Entw.; Zn-Späne wirken nur anfangs rasch, wobei neben N und H auch eine Spur NH_3 sich bildet. SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1212; *J. B.* **1895**, 560).

5. Beim Ueberleiten über dunkelrotglühenden Natronkalk wird kein NH_3 gebildet, auch nicht beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 100 bis 200° oder mit wss. Kali auf 300°. BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, (1874) 1448; *J. B.* **1874**, 221). J. PERSOZ, welcher (*Compt. rend.* **60**, (1865) 443) durch Kalilauge aus feuchtem N_2O Ammoniak und HNO_3 erhalten zu haben glaubte, berichtigte diese Angabe später (*Compt. rend.* **60**, (1865) 936; *J. B.* **1865**, 150) als durch Gehalt des Gases an NH_4NO_3 veranlaßt.

Mit Na_2O_2 gibt N_2O gegen 200° $NaNO_2$ und N; BaO_2 wird erst zwischen 500 und 600° in analoger Weise umgesetzt. SABATIER u. SENDERENS (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **13**, (1895) 870; *Compt. rend.* **120**, (1895) 618; *J. B.* **1895**, 559). MnO oxydiert sich unter Entflammung beim Erhitzen in N_2O-Strom auf 350° unter B. von Mn_3O_4; Wolframdioxyd gibt gegen 450° blaues Oxyd; MoO verwandelt sich unterhalb 500° langsam in violettes Oxyd; SnO verbrennt gegen 400° zu SnO_2; Cu_2O wird bei 350° von N_2O nicht verändert, ebensowenig Vanadinoxyd; UrO_2 wird bei 450° nicht verändert. PbO_2 zerfällt bei 200° in PbO und Sauerstoff. SABATIER u. SENDERENS. — Beim Ueberleiten über ein glühendes Gemenge von Cr_2O_3 und Na_2CO_3 wird N_2O vollständig zu N reduziert unter B. von Na_2CrO_4. A. WAGNER (*Z. anal. Chem.* **1882**, 374).

6. Gegen Oxydationsmittel ist N_2O ziemlich beständig: Cl_2O wirkt in der Kälte nicht ein. BALARD. — Stark alkal. Lsg. von $KMnO_4$ wirkt selbst bei 100° auf N_2O nicht ein. WANKLYN u. COOPER (*Phil. Mag.* [5] **6**, (1878) 288; *J. B.* **1878**, 277). — Dagegen bewirkt rauchende HNO_3 eine Volumverminderung. DEIMAN (*Scher. J.* **7**, 260). Nach AUSTEN (*Americ. Chem. J.* **11**, (1889) 172) bildet feuchtes N_2O mit HNO_3-Dampf dichte weiße Wolken von NH_4NO_3. — Mit O gemengt und in verschlossenen Röhren erhitzt, bildet es selbst bei dunkler Rotglut keine höheren Stickoxyde. BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, (1874) 1448; *J. B.* **1874**, 221). — Salpetrige S. wirkt unter B. von NO ein. RASCHIG (*J. B.* **1887**, 414). —

7. $SnCl_2$ reduziert N_2O nicht, DUMREICHER (*J. B.* **1880**, 267). Auch andere Stannosalze, ferner Alkalisulfide, Sulfite und Ferrosalze entziehen keinen Sauerstoff, auch lösen letztere das Gas nicht. — Mit HJ gemischt bildet es zuerst weiße Nebel, die sich allmählich rötlich färben und bald kleine Jodkristalle abscheiden, anscheinend nach: $N_2O + 10HJ = 2NH_4J + H_2O + 8J$.

8. Wenn man N_2O in eine Lsg. von Natrium- oder Kaliumammonium, (gelöst in flüssigem NH_3) einleitet, so entfärbt sich die Fl.: $N_2O + N_2H_6K_2 = NH_2K + NH_3 + KOH + N_2$. Leitet man weiter ein, so bildet sich N_3K ($2NH_2K + N_2O = N_3K + KOH + NH_3$). Siehe bei der Stickstoffwasserstoffsäure d. Band, S. 185 und bei Kalium, Bd. II, 1, S. 27. A. JOANNIS (*Compt. rend.* **118**, (1894) 713; *J. B.* **1894**, 428). —

V. *Flüssiges und festes Stickoxydul.* — N_2O gehört zu den leicht zu verflüssigenden Gasen. (S. oben.) Mit Hilfe von NATTERER's Druckpumpe wurde es bei 0° und 30 Atm. Druck als tropfbare Fl. erhalten. Vgl. auch THILO (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 743); DUMAS' Apparat (*Cahour's Leçons de Chim.*, *Paris* **1855**, 1, 114). — FARADAY, nicht aber NIEMANN (*Brandes Arch.* **36**, 177) gelang die Verdichtung auch durch Erhitzen von NH_4NO_3 im knieförmig gebogenen, zugeschmolzenen Glasrohre. — NEWTH (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 87; *C.-B.* **1900**, I, 1063) verflüssigt es nach dem für die Verdichtung der Luft üblichen Prinzip der Selbstabkühlung. — Siehe auch CAILLETET's Kompressionspumpe (*Compt. rend.* **94**, (1882) 623); ferner DEBRAY (*Compt. rend.* **94**, (1882) 626).

Farblose, sehr bewegliche Fl·$Kp_{767.3} = -87.9°$. REGNAULT (*J. B.* **1863**, 70); $Kp_{760} = -89.5°$ (bestimmt mit Wasserstoffthermometer) RAMSAY u. SHIELDS (*J. Chem. Soc.* (*London*) **67**, (1893) 833; *J. B.* **1893**, 33); $Kp_{741} = -89.4°$ (bestimmt mit Pentan-Thermometer) GRUNMACH, (*Sitzungsber. Preuss. Akad.* **1904**, 1198).

Dichte nach CAILLETET u. MATHIAS (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1202):

bei	—20.6°	—11.6°	—5.5°	—2.2°	+6.6°	+11.7°	+19.8°	+23.7°
	1.002	0.952	0.930	0.912	0.849	8.810	0.758	0.698

Siehe auch ANDRÉEFF (*Ann.* **110**, (1859) 1; *J. B.* **1859**, 19); P. VILLARD (*Compt. rend.* **118**, (1894) 1096; *Ber.* 27, (1894) 461 Ref.). Die Dichte beim Kp ist $D_{-89.4} = 1.2257$, GRUNMACH (*C.-B.* **1904**, II 875).

Die kritische Temperatur und der kritische Druck sind nach DEWAR (*Chem. N.* **51**, (1885) 27; *J. B.* **1885**, 60) 35.4° und 75.0 Atm.; nach VILLARD (*Compt. rend.* **118**, (1894) 1096) 38.8° und 77.5 Atm. — Die Dichte bei der kritischen Temp. (38.8°) ist nach VILLARD = 0.454 sowohl für die Flüssigkeit, wie für ihren gesättigten Dampf. — Dampfspannung bei 0° = 27420.97 mm Hg oder 30.6 Atm. Tabellen über die Dampfspannung von —25° bis +40° siehe REGNAULT (*J. B.* **1863**, 66), von —40° bis +35° FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 276). — C. ANTOINE (*J. B.* **1888**, 178) gibt für N_2O folgende Gleichung der Dampfspannung: $\log p = 9.4574 \left(1.46927 - \frac{1000}{t + 1000}\right)$.

Nach GRUNMACH (*Sitzungsber. Preuss. Akad.* **1904**, 1198; *C.-B.* **1904**, II, 875) ist für den Kp = —89.4° die Oberflächenspannung a = 26.323 [dyn/cm]; die spezifische Kohäsion des flüssigen N_2O = 42.959 [qcm]; das Molekulargewicht (berechnet mit Benützung der krit. Temperatur) = 43.52, somit für gasförmiges und flüssiges N_2O gleich groß. — Das Molekularvolumen = 26.7. L. MEYER (*Ann. Suppl.* **5**, (1867) 129).

Bricht nach FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 257; *Ann.* **56** (1845) 153) das Licht weniger als alle übrigen untersuchten Flüssigkeiten. Nach BLECKRODE (*Proc. R. S.* **37**, (1884) 339; *J. B.* **1884**, 284) ist der Brechungsindex = 1.204; $\frac{n-1}{d} = 0.235$; $\frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{1}{d} = 0.150$. —

Tabellen der DE für flüssiges N_2O bei verschiedenen Temperaturen siehe bei F. LINDE (*Ann.* (*Wied.*) **56**, (1895) 546; *J. B.* **1895**, 76).

Bei der durch ein Bad von festem CO_2 im Vakuum erzeugten Kälte von unter —100° erstarrt das flüssige N_2O zu farblosen Kristallen, welche weniger als eine Atmosphäre Spannung ausüben. FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 257; *Ann.* **56**, (1845) 153). Als farblose, eisartige Masse

erhält man es, wenn man die Fl. in einem verschlossenen Röhrchen in ein größeres, ebenfalls damit gefülltes Gefäß bringt und die äußere Fl. im Vakuum verdampfen läßt. Ferner durch Abkühlen mittels flüssiger Luft. — Auch wenn man das flüssige N_2O durch eine stecknadelfeine Oeffnung ausströmen läßt, bildet sich etwas festes, schneeartiges N_2O, während die Hauptmenge vergast. NATTERER. DUMAS. In einer Silberschale erstarrt es im Vakuum bald zu Schnee. DESPRETZ (*Compt. rend.* 28, (1849) 143; *J. B.* **1849**, 256) F = —102.3°. RAMSAY u. SHIELDS (*J. Chem. Soc.* (*London*) **67**, (1893) 833; *J. B.* **1893**, 33). —

Nach VILLARD (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1602; **119**, (1894) 368; **118**, (1894) 1096; *Ann. Chim. Phys.* [7] 11, (1897) 289) existiert ein *kristallisiertes Hydrat* von der Zusammensetzung $N_2O,6H_2O$. Dasselbe entsteht aus W. und flüssigem N_2O, wenn man beide bei Ggw. von Hg im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit in Eis stehen läßt, dann das Rohr bei 0° öffnet und das nicht gebundene Gas entweichen läßt. — Kreuzweise verwachsene Nadeln, nach den Oktaederachsen orientiert, seltener quadratische Täfelchen oder Tetraeder des regulären Systems. — D = 1.15. — Unterhalb 0° bei Atmosphärendruck beständig; zersetzt sich bei höherer Temperatur. — Bildungswärme aus W. und freiem Gas = 15 Kal.

Flüssiges N_2O verändert Kohle, P, S, J, K und Harzkitt nicht, mischt sich mit CS_2, A. und Ae., bringt Hg, H_2SO_4 und HNO_3 zum Gefrieren; auch W. gefriert, aber bewirkt zugleich eine explosionsartige Gasbildung. Beim Eintauchen von Metallen entsteht ein Zischen. Glühende Kohle schwimmt darauf unter lebhafter Verbrennung. DUMAS (*Compt. rend.* **27**, (1848) 463; *Ann.* **68**, (1848) 224). Beim Verdunsten in Platin nimmt es bei gewöhnlicher Temperatur und bei Rotglut den sphäroidalen Zustand an. DESPRETZ (*Compt. rend.* 28, (1849) 143; *J. B.* **1849**, 256). Mit CS_2 gemischt, bringt es im Vakuum eine Temperatur von —140° hervor. NATTERER (*Ann.* **54**, (1845) 254).

VI. *Physiologische Wirkung.* — Verursacht, unvermischt eingeatmet Ohrensausen und Rausch, Bewußtlosigkeit, Aufhören des Pulses und der Respiration. Wird es längere Zeit eingeatmet, so bewirkt es bei Tieren den Tod, bleibt dagegen, rechtzeitig durch Luft ersetzt, ohne schädliche Nachwirkung. Zu 4 Vol. mit 1 Vol. Sauerstoff gemischt, läßt es sich $1^1/_2$ bis 2 Minuten einatmen, bewirkt Ohrensausen, Wärme, Rausch und Heiterkeit, ohne Störung des Bewußtseins. H. DAVY (*Chemical and phylos. researches chiefly concerning nitrous oxyde*; *London* 1800); L. HERMANN (*Müller's Arch.* **1864**, 521; *J. B.* **1865**, 662). Wurde wegen seiner anästhesierenden Eigenschaften früher vielfach bei kleinen Operationen in der Medizin, besonders in der Zahnheilkunde verwendet, ist aber gegenwärtig durch andere Mittel (besonders lokal anästhesierende) fast ganz verdrängt. BERT (*Compt. rend.* **87**, (1878) 728; *J. B.* **1878**, 1007); A. W. HOFMANN (*J. B.* **1882**, 208; *Ber.* **15**, (1882) 2656).

Es geht keine Verb. mit Hämoglobin ein und kann in keinem Fall den Sauerstoff beim Atmungsprozeß vertreten. HERMANN (*J. B.* **1865**, 662); s. auch CARDONE (*J. Chim. méd.* 2, 132), ferner *Schw.* **36**, 244). Nach F. FOLYET u. T. BLANCHE (*Compt. rend.* **77**, (1873) 59; *J. B.* **1873**, 218) soll die anästhesierende Wirkung darauf beruhen, daß N_2O dem Blute Sauerstoff entzieht. — Sprößlinge von Typha latifolia können sich in einer N_2O-Atmosphäre entwickeln und dieses Gas zersetzen. W. KNOP (*Der Kreislauf des Stoffes, Leipzig* 1868, **1**, 88). — Samen höherer Pflanzen können in N_2O nicht keimen, und gekeimte Samen sich nicht entwickeln. Kleinere Vögel verenden in einer N_2O-Atmosphäre in 30 Sekunden, Hunde und Kaninchen nach 3 bis 4 Minuten. JOLYET u. BLANCHE (*Compt. rend.* 77, (1873) 59). Dagegen leben Bakterien, welche z. B. in faulem Fleischextrakt vorkommen, nach FR. HATTON (*J. chem. Soc.* (*London*) **39**, (1881) 247; *J. B.* **1881**, 1141) in N_2O besser als an der Luft.

Flüssiges N_2O bewirkt auf der Haut Brandwunden.

VII. *Konstitution.* — Die allgemein angenommene Strukturformel ist $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!>\! O$. — Zur Demonstration der volumetrischen Zus. leitet E. H. KEISER (*Americ. Chem. J.* 8, 92) das in einer Gasbürette abgemessene Gas über glühendes Kupfer und treibt es nach der Absorption des Sauerstoffs in die Bürette zurück. — Auch durch Zers. mittels metall. K läßt sich zeigen, daß bei Entfernung des im N_2O enthaltenen Sauerstoffs das Volumen unverändert bleibt. —

VIII. *Analytisches.* — Der Nachweis durch Absorption mittels abs. Alkohol LUNGE (*Ber.* **14**, (1881) 2188) ist nach WINKLER (*Gasanalyt. Methoden*, **1901**) unzuverlässig.

Quantitative Bestimmung. α) Nach BUNSEN zers. man im Eudiometer im Gemenge mit H nach: $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$. KEMP (*Chem. N.* **71**, (1895) 108) beobachtete Nebenreaktionen und erhielt zu hohe Resultate; ebenso LUNGE (*Ber.* **14**, (1881) 2188). Dagegen erhielten DUMREICHER (*Wien. Akad. Ber.* **82**, (1880) 560) und HEMPEL (*Ber.* **15**, (1882) 903) genaue Resultate, wenn der zugefügte Wasserstoff das 2 bis 3 fache Vol. des N_2O besitzt. — β) WINKLER's Methode, entweder N_2O mit viel H über erhitzten Platin-Asbest zu leiten, oder N_2O durch erhitzten Palladiumdraht zu zerlegen ($2N_2O = 2N_2 + O_2$) ist nach KEMP (*Chem. N.* **71**, (1895) 108) ungenau. KEMP empfiehlt, unter Hg-Absperrung 1 Vol. N_2O mit 7 Vol. CO durch elektrisch erhitzten Pt-Draht in Reaktion zu bringen und das gebildete CO_2 mit KOH zu entfernen. Die Gase müssen trocken sein, weil sonst wahrscheinlich die Umsetzung $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ erfolgt. — γ) Durch Ueberleiten über ein glühendes Gemenge von Cr_2O_3 und Na_2CO_3 und Bestimmung des gebildeten N oder Na_2CrO_4. (NO wird nicht zersetzt.) A. WAGNER (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 374). — δ) JAQUEROD u. BOGDAN (*Compt. rend.* **139**, (1904) 49) zersetzen in einem ganz aus Glas bestehenden Apparat 200 ccm N_2O durch glühenden Eisendraht und bestimmen mit genauem Manometer die Druckvermehrung.

C. Untersalpetrige Säure, $H_2N_2O_2$.

E. DIVERS. *Proc. R. S.* **19**, (1871) 425; *J. B.* **1871**, 235.
E. DIVERS u. T. HAGA. *J. Chem. Soc. London* **45**, (1884) 78; **47**, (1885) 361, 203; **55**, (1889) 760; **75**, (1899) 77; *Chem. N.* **78**, (1898) 313; *J. B.* **1884**, 356, 419; **1885**, 420; **1889**, 409; **1898**, 435.
W. ZORN. *Ber.* **15**, (1882) 1258, 1007.
A. THUM. *Wien. Akad. Ber.* **102**, (1893) 284; *J. B.* **1893**, 339.
A. HANTZSCH. *Ann.* **292**, (1896) 340.
A. HANTZSCH u. L. KAUFMANN. *Ann.* **292**, (1896) 317.
A. HANSCH u. A. SAUER. *Ann.* **299**, (1898) 67; *Ber.* **30**, (1897) 2356.

Die ersten exakten Angaben über die Beobachtung untersalpetrigsaurer Salze machte DIVERS 1871. Die Säure selbst in festem Zustand zu erhalten gelang erst 1896. A. HANTZSCH und L. KAUFMANN. Auch Diazohydrat, Hyponitrose. Die untersalpetrigsauren Salze werden auch Hyponitrite, in der älteren Literatur Nitrosylsalze oder hydronitrosylsaure Salze genannt.

I. *Darstellung* und *Bildung* von Hyponitriten.

1. *Durch Reduktion von Alkalinitriten und -nitraten mittels Natriumamalgam.* — Nach: $2KNO_3 + 8Na + 4H_2O = K_2N_2O_2 + 8NaOH$ trägt man in die wssr. Lsg. von KNO_3 oder $NaNO_3$ allmählich unter Kühlung mit kalt. W. soviel Natriumamalgam ein, daß auf 1 Mol. Nitrat 4 Atome Natrium kommen; oder man verwendet statt des Nitrats Nitrit, das nur halb soviel Amalgam erfordert nach: $2KNO_2 + 4Na + 2H_2O = K_2N_2O_2 + 4NaOH$. Die entstandene stark alkal. Fl., mit Essigs. neutralisiert und mit $AgNO_3$-Lsg. versetzt, scheidet gelbes, pulvriges, fast ganz unl. Silberhyponitrit $Ag_2N_2O_2$ ab. E. DIVERS (*Ber.* **4**, (1871) 481; *Chem. N.* **23**, (1871) 206; *Proc. R. S.* **19**, (1871) 425). — Wegen der Unreinheit der käuflichen Alkalinitrite verwendet ZORN („*Die Untersalpetrige S. und deren organ. Derivate*", *Habilitationsschrift, Heidelberg* 1879) Bariumnitrit. Er empfiehlt (*Ber.* **12**, (1879) 1509) Na-Amalgam in berechneter Menge in großen Stücken in die mittlere Kugel eines KIPP'schen Apparates zu bringen, die untere Kugel mit der Nitritlsg. und die obere bis zur Hälfte mit dest. W. zu füllen. Die Reduktion läßt sich so gleichmäßig regulieren; starke Erwärmung wird durch Einstellen in kaltes W. vermieden. — Nach S. TANATAR (*J. russ. phys. Ges.* **25**, (1893) 342; *Ber.* **26**, (1893) 763 Ref.) wird die Ausbeute besser, wenn man statt des festen

Amalgams flüssiges (1%ig) verwendet und dasselbe langsam zur gekühlten KNO_2-Lsg. (100 g in 2 l W.) zufließen läßt. — Nach A. HANTZSCH u. L. KAUFMANN (*Ann.* **292**, (1896) 317) erhält man, wenn man darauf achtet, daß stets ein großer Ueberschuß von $NaNO_2$ dem naszierenden Wasserstoff gegenüber vorhanden ist, eine Ausbeute an $Ag_2N_2O_2$ von 6 bis 7% der Theorie. Das bei der Methode stets entstehende NH_2OH entfernen HANTZSCH u. KAUFMANN vor der Neutralisation mittels HgO, E. DIVERS (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 223) durch fortgesetzte Behandlung mit Na-Amalgam, das NH_3 durch 12stündiges Aufbewahren der Lsg. im Vakuum über H_2SO_4. — S. auch WILDE (*Bull. Soc.* (*Paris*) **1**, (1864) 405); JACKSON (*Chem. N.* **68**, (1893) 266) und Bd. II, 1, Seite 301.

2. *Durch Reduktion mit Ferrohydroxyd.* — Frisch gefälltes Ferrohydroxyd reduziert die Lsgg. von $NaNO_3$ und von $NaNO_2$, wobei unter starker Erwärmung Hyponitrit, NH_3, N und reichlich N_2O entsteht. Nach W. ZORN (*Ber.* **15**, (1882) 1258) verfährt man am besten derart, daß man aus der Lsg. von reinem Eisenvitriol das Eisen mit verd. Kalkmilch eben ausfällt, dem nicht zu dicken Brei von $Fe(OH)_2$ und $CaSO_4$ eine Lsg. von $NaNO_2$ (1 Mol. $NaNO_2$ auf $10FeSO_4$) zusetzt und das Gemisch unter Kühlung sich selbst überläßt. Die zuletzt filtrierte Fl. wird mit Essigsäure angesäuert und mit $AgNO_3$-Lsg. versetzt, wodurch $Ag_2N_2O_2$ gefällt wird. 100 g $NaNO_2$ geben ca. 10 g $Ag_2N_2O_2$. — DUNSTAN u. DYMOND (*J. Chem. Soc.* (*London*) **51**, (1887) 646; *J. B.* **1887**, 406) empfehlen folgenden Vorlesungsversuch: 5 g Ferrosulfat, in ca. 25 ccm W. gelöst, werden mit soviel 10%iger Kalilauge versetzt als nötig ist, um die Fl. entschieden aber nicht stark alkalisch zu machen. Eine Lsg. von 1 g $NaNO_2$ in 25 ccm W. wird hinzugefügt und das Ganze gut umgerührt. Nach wenigen Minuten tritt Aufbrausen ein, das einige Zeit andauert. Nach 1/2 Stunde wird die stark nach NH_3 riechende Fl. filtriert und mit dem gleichen Vol. W. und einigen Tropfen Silberlsg. versetzt. Man erhält dann den gelben Nd. von $Ag_2N_2O_2$.

Nach E. A. MENKE (*J. Chem. Soc.* (*London*) **33**, (1878) 401; *Chem. N.* **37**, (1878) 270; *J. B.* **1878**, 222) entsteht beim Schmelzen von $NaNO_3$ mit Eisenfeile Natriumhyponitrit, was von W. ZORN (*Ber.* **12**, (1879) 1509; **15**, (1882) 1258) bestritten wird.

3. *Durch Elektrolyse.* — Nach ZORN (*Ber.* **12**, (1879) 1509) bildet sich Hyponitrit in guter Ausbeute, wenn man bei der Elektrolyse von $NaNO_2$ oder KNO_2 als negative Elektrode Hg verwendet. Auch die Nitrate liefern die Verb., doch dauert bei ihrer Verwendung die Elektrolyse länger. Vgl. auch Bd. II, 1, S. 28, 301.

4. *Aus Hydroxylaminmonosulfosaurem Natrium.* — Nach DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 750; **75**, (1899) 77; *Chem. N.* **78**, (1898) 313; *Proc. Chem. Soc.* **17**, (1898) 220; *J. B.* **1889**, 409; **1898**, 435) geht hydroxylaminmonosulfosaures Natrium in alkal. Lsg. vollständig in Sulfit und Hyponitrit über: $2NH(OH)SO_3Na + 4NaOH = Na_2N_2O_2 + 2Na_2SO_3 + 4H_2O$. (Darstellung nach dieser Methode vgl. Band II, 1 S. 28 unter $K_2N_2O_2$, S. 301 unter $Na_2N_2O_2$). — Nach KIRSCHNER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 424; *J. B.* 1898, 435) löst man 50 g hydroxylaminmonosulfosaures Kalium in 35 ccm W. durch Kochen auf, kühlt dann stark ab und fügt 10 ccm Natronlauge (1 : 1) hinzu, dafür sorgend, daß die Temperatur von 30° nicht überschritten wird. Nach dem Abkühlen auf 10° gibt man weitere 90 ccm Natronlauge zu und erwärmt schließlich 1/2 bis 3/4 Stunden auf 50°. Hat die N_2O-Entw. nachgelassen, so löst man die Salzmasse in ca. 1 l W. und erhält eine Lsg. von Sulfat, Sulfit, Hyponitrit und wenig Oximidosulfonat, vielleicht auch etwas NH_2OH. Die letztgenannten Verbb. werden durch Zusatz von Merkurisalz unschädlich gemacht. Dann wird filtriert und das Filtrat auf 4 l verdünnt. Beim Versetzen mit 5%iger $AgNO_3$-Lsg. entsteht ein lichtgelber Nd. von $Ag_2N_2O_2$, verunreinigt zu ca. 3% durch AgCl, Ag_2O und Ag.

5. *Aus NH_2OH und salpetriger S.* — Nach S. TANATAR (*J. russ. phys. Ges.* **25**, 342; *Ber.* **26**, (1893) 763 Ref.; *Ber.* **27**, (1894) 187; *J. B.* **1893**, 338) fügt man zu KNO_2-Lsg. die äquivalente Menge gelöschten Kalks, dann $NH_2OH.HCl$ und erwärmt auf 50°. Nach 2 Tagen wird vom Kalk abfiltriert, mit Essigsäure versetzt und mit $AgNO_3$-Lsg. zuerst die Salzsäure, dann die untersalpetrige Säure gefällt. — A. THUM (*Wien. Akad. Ber.*

102, (1893) 284; *J. B.* **1893**, 339) stellt aus berechneten Mengen NH_2OH, HCl und $NaNO_2$ Hyponitrit her und fällt mit $AgNO_3$. — C. Paal (*Ber.* **26**, (1893) 1026) läßt $AgNO_2$ auf $NH_3.OH.Cl$ einwirken und erhält in sehr geringer Ausbeute $Ag_2N_2O_2$. — Vgl. auch Wislicenus (*Ber.* **26**, (1893) 771); Hantzsch (*Ber.* **30**, (1897) 2356); Hantzsch u. Sauer (*Ann.* **299**, (1898) 67); Dennstedt u. Göhlich (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 867).

6. *Durch Reduktion von NO mit Stannitlsg. oder mit Ferrohydroxyd.* — Nach E. Divers u. T. Haga (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 361; *J. B.* **1885**, 419) bildet sich untersalpetrigs. Alkali, allerdings sehr langsam, beim Einleiten von NO in eine alkal. Lsg. von $Sn(OH)_2$, während Nitrite und Nitrate durch Stannitlsg. keine Veränderung erleiden. Die $Sn(OK)_2$-Lsg. bereitet man durch Fällen von $SnCl_2$-Lsg. mit Na_2CO_3-Lsg., Dekantieren des Nd. und Lösen des Rückstandes mittels Kalilauge. Reaktionsverlauf: $SnO_2K_2 + 2KOH + 2NO = SnO_3K_2 + K_2N_2O_3 + H_2O$.

Nach W. R. Dunstan u. T. S. Dymond (*J. Chem. Soc.* (*London*) **51**, (1887) 646; *J. B.* **1887**, (406) entsteht auch durch frisch gefälltes $Fe(OH)_2$ bei Ggw. von verd. Alkalilsg. aus NO etwas Hyponitrit neben N und wenig N_2O. Wichtig ist die Beschaffenheit des $Fe(OH)_2$, das weder durch Digestion mit Kalilauge noch durch intensives Auswaschen verändert sein darf. E. Divers u. T. Haga (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 361; *J. B.* **1885**, 419) erhielten nach dieser Methode kein Hyponitrit, vermutlich weil sie ungeeignetes $Fe(OH)_2$ verwendeten.

7. *Aus Sulfhydroxamsäure.* — O. Piloty (*Ber.* **29**, (1896) 1559) empfiehlt zur Darst. Benzolsulfochlorid auf überschüssiges NH_2OH einwirken zu lassen und die entstandene Sulfhydroxamsäure mit Alkali zu spalten: $2C_6H_5SO_2NH.OH + 2KOH = 2C_6H_5SO_2K + H_2N_2O_2 + 2H_2O$.

8. *Andere, für die Darst. weniger in Betracht kommende Bildungsweisen:* α) Aus Dinitrosulfonaten (Pelouze's Nitrosulfate) und Natriumamalgam. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc. (London)* **47**, (1885) 203; *J. B.* **1885**, 420). — β) Durch Oxydation von NH_2OH mit alkalischer Kupferlsg. oder mit HgO. A. Thum (*Wien. Akad. Ber.* **102**, (1893) 284; *J. B.* **1893**, 339). — γ) Durch Einw. von Basen oder von Natriumäthylat auf Styrolpseudonitrosit. H. Wieland (*Ber.* **36**, (1903) 2558). — δ) Durch Einw. von N_2O_3 auf Oxyharnstoff oder Dimethyloxyharnstoff und Verseifen des gebildeten Nitrosoderivates mit Alkalien. A. Hantzsch u. A. Sauer (*Ann.* **299**, (1898) 67; *J. B.* **1897**, 551 und 1710). (Vgl. im übrigen bei K, Na und den anderen Metallen).

II. *Darstellung der Säure aus ihren Salzen.* — Wss. Lsgg. der S. erhält man durch Zers. von $Ag_2N_2O_2$ mittels Phosphorsäure, Essigsäure, H_2S und besonders HCl. Van der Plaats (*Ber.* **10**, (1877) 1507). A. Thum. — Hantzsch u. Kaufmann (*Ann.* **292**, (1896) 317; *J. B.* **1896**, 408) stellten die freie S. in kristallisiertem Zustand dar durch Einleiten von HCl in wasserfreien Ae., Eintragen von überschüssigem $Ag_2N_2O_2$, Filtrieren und Verdunsten bei Ausschluß von Wasser. Vgl. auch Tanatar (*Ber.* **29**, (1896) 1039). — Aus dem trockenen Ag-Salz läßt sich durch Einw. v. H_2S die freie S. nicht darstellen, weil dabei explosionsartige Zers. eintritt.

III. *Eigenschaften der Säure und der Salze.* — Die Säure bildet weiße Kristallblättchen, welche so unbeständig sind, daß sie nicht analysiert werden konnten. Sll. in W., ll. in A., ziemlich ll. in Ae., Chloroform, Benzol, swl. in Ligroin.

Die wss. Lsg. der Säure zerfällt schon bei 25° rasch, ist aber bei 0° ziemlich beständig. Hantzsch u. Kaufmann. Nach van der Plaats (*Ber.* **10**, (1877) 1507) kann die Lsg. ohne Zers. selbst mit Essigsäure oder HNO_3 gekocht werden. Bei längerem Stehen findet Zers. unter Entw. von N_2O statt. — Leitet den elektrischen Strom nur schlecht. Während des Durchleitens nimmt die Leitfähigkeit beständig zu; der wahrscheinlichste Wert für die molekulare Leitfähigkeit ist $v = 64$, $\mu = \infty 3$, etwa von der Größenordnung der Kohlensäure. Rötet aber Lackmuspapier stärker als diese. Nach dem Trocknen verschwindet die Wirkung. Divers (*Proc. Chem. Soc.* **17**, (1898) 223; *C.-B.* **1899**, I, 99).

Die Untersalpetrige S. ist eine zweibasische Säure. Dies geht hervor

aus den Bestimmungen der Molekulargröße, die von HANTZSCH u. KAUFMANN für die freie S. (gefunden 59. berechnet für $N_2O_2H_2$ 62), von W. ZORN (*Ber.* **11**, (1878) 1630) für den Untersalpetrigsäureäthylester, von E. DIVERS (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 223; *C.-B.* **1899**, I, 99) für das Natriumsalz ausgeführt wurde. Die Bibasizität ist ferner dadurch erwiesen, daß es gelingt, saure Salze der S. (z. B. ein saures Ba-salz, ein saures NH_4-salz) herzustellen.

Auf Grund der Analysen von unreinem Silbersalz stellten BERTHELOT u. OGIER (*Compt. rend.* **96**, (1883) 30; *J. B.* **1883**, 304) die Formel $N_4O_5Ag_4$ für dasselbe, und N_4O_3 für das Anhydrid der S. auf, und berechneten Bildungswärme, Neutralisationswärme und Umwandlungswärme für diese Verbindung.

Als Bildungswärme für die gelöste Säure $H_2N_2O_2$ bei B. aus den Elementen fanden BERTHELOT u. PETIT (*Compt. rend.* **109**, (1889) 92; *J. B.* **1889**, 244) den Wert —54.7 Kal. Da die Bildungswärme des N_2O gleich —20.6 Kal., so würden bei der Vereinigung von N_2O mit W. 36.8 Kal. absorbiert. Diese Wärmemenge ist größer als die Neutralisationswärme der Säure $H_2N_2O_2$; deshalb kann N_2O nicht durch Alkalien unter Salzbildung in untersalpetrige S. übergeführt werden, vielmehr zers. sich die Hyponitrite leicht unter Entw. von N_2O. BERTHELOT u. PETIT. —

Die S. bildet zwei Reihen von Salzen, normale und saure, von denen die letzteren weniger beständig zu sein scheinen. — Auch ist ein basisches Bleihyponitrit von A. KIRSCHNER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 424) hergestellt worden, das beim Erhitzen verpufft. Das neutrale Bleisalz explodiert beim Erhitzen. — Das Ca- und Sr-salz besitzt ziemlich große Beständigkeit und kann mit Acetaten Doppelsalze bilden, z. B. $CaN_2O_2,Ca(C_2H_3O_2)_2,2C_2H_4O_2,4H_2O$.

Nach DIVERS (*Proc. R. S.* **19**, (1871) 425) macht die Lsg. der freien S. aus KJ kein Jod frei, entfärbt vielmehr Jodlsg. augenblicklich. THUM (*Wien. Akad. Ber.* **102**, (1893) 284) gibt an, daß sie weder HJ oxydiert noch Jod reduziert. Nach VAN DER PLAATS (*Ber.* **10**, (1877) 1507) färbt sie Jodkaliumstärke blau. HANTZSCH u. KAUFMANN (*Ann.* **292**, (1896) 317) stellten fest, daß reine Säure aus KJ kein Jod ausscheidet, daß aber nach einigem Stehen der Lsgg. Ausscheidung erfolgt. Sie führen das Verhalten darauf zurück, daß die S. nicht nur in N_2O und W., sondern zum Teil auch unter B. von HNO_2 zerfällt. Dafür spricht auch, daß die Lsg. von $Ag_2N_2O_2$ in konz. H_2SO_4 mit Diphenylamin wie mit $FeSO_4$ die Salpetersäure-Rk. gibt.

Wird durch $KMnO_4$ sowohl in saurer wie alkalischer Lsg. oxydiert. In saurer Lsg. geht die Oxydation nach A. THUM bis zur HNO_3, in alkal. Lsg. bis zur HNO_2. Nach KIRSCHNER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 435) wird dagegen auf 1 Mol. $H_2N_2O_2$ nur 1 Atom Sauerstoff verbraucht. Br wirkt ebenfalls oxydierend, ferner salpetrige S. und Hypochlorit.

Konz. H_2SO_4 zers. die S. und ihre Salze unter B. von N_2O. VAN DER PLAATS (*Ber.* **10**, (1877) 1507). HANTZSCH u. KAUFMANN (*Ann.* **292**, (1896) 317) fanden, daß sich auch etwas N_2O_3 und NH_3 bildet nach: $H_23N_2O_2 = 2N_2O_3 + 2NH_3$. Dagegen konnte DIVERS (*Proc. Chem. Soc.* **17**, (1898) 223; *C.-B.* **1899**, I. 99) nur eine Zers. in N_2O und H_2O beobachten. — HANTZSCH u. SAUER (*Ann.* **299**, (1898) 67) erklären, daß die Beobachtung der B. von N_2O_3 und NH_3 auf Verunreinigung des Materials zurückzuführen sei.

Gegen reduzierende Mittel ist die Verb. sehr beständig. A. THUM Wird eine aus $Ag_2N_2O_2$ und HCl hergestellte Lsg. von $H_2N_2O_2$ mit Essigs. und Zinkstaub reduziert, so läßt sich mit Benzaldehyd die Ggw. von Hydrazin erkennen. BRACKEL (*Ber.* **23**, (1890) 2115).

IV. *Konstitution.* — Bei der Reduktion des Aethylesters der untersalpetrigen S. entsteht kein Amin, sondern nur Alkohol. Daraus muß geschlossen werden, daß keine der Aethylgruppen an Stickstoff gebunden sein kann, daß somit die Konstitution dieses Esters durch die Formel $C_2H_5O.N = N.OC_2H_5$ wiedergegeben wird. Die Struktur der Säure selbst

ist somit HO.N = N.OH, und deshalb ist die Verb. als Diazohydrat, die Stammsubstanz aller Diazoverbb., anzusehen. Für eine solche Verb. sind zwei Stereoisomere möglich:

	HO.N		HO.N
I.	‖	und II.	‖
	N.OH		HO.N
	Antidiazohydrat		Syndiazohydrat

Hantzsch (*Ber.* **30**, (1897) 2356; *Ann.* **292**, (1896) 340), Hantzsch u. Sauer (*Ann.* **299**, (1898) 67) sprechen sich besonders auf Grund der Bildungsweise aus Dimethylnitrosooxyharnstoff für die Formel I aus. Die Struktur II schreibt Hantzsch dem Nitramid zu. S. auch Angeli (*Atti Accad. dei Lincei* (*Roma*) [5] **10**, II, 158).

V. *Analyse.* — Nachweis und Bestimmung der untersalpetrigen Säure geschehen am besten mit Hilfe des in W. und in Essigsäure unl. Silbersalzes.

VI. *Untersalpetrigsaures Ammon, Ammoniumhyponitrit.* a) *Neutrales Salz* $(NH_4)_2N_2O_2$. — Wird erhalten, wenn man das Silbersalz mit alkoh. Lsg. von Ammoniumsulfid behandelt und die Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 einengt. Lange Nadeln, ll. in W. und in Alkohol. D. H. Jackson (*Chem. N.* **68**, (1893) 266; *Proc. Chem. Soc.* **1893**, 210; *J. B.* **1893**, 341). —

b) *Saures Salz* $(NH_4)HN_2O_2$. — Leitet man in die trockene ätherische Lsg. der Säure NH_3 ein, so scheidet sich das Salz in farblosen Kristallen aus. F = 64 bis 65° (unter stürmischer Zers.). Zerfällt spontan in NH_3,N_2O und W.; löst sich in W. mit alkal. Reaktion. A. Hantzsch u. Kaufmann (*Ann.* **292**, (1896) 317).

D. Stickoxyd, NO.

Gay-Lussac. *Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, (1847) 229.
Peligot. *Ann.* **9**, (1834) 259.
Schlösing. *Ann. Chim. Phys.* [3] **40**, (1854) 479.
Faraday. *Ann.* (*Pogg.*) **33**, (1834) 149.
Berthollet. *Stat. chim.* **2**, 145.
Berthelot. *Compt. rend.* **77**, (1873) 1448; **82**, (1876) 1360; **85**, (1877) 1017; **90**, (1880) 779; **93**, (1881) 613; **98**, (1884) 545; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **26**, (1876) 101.
V. Thomas. *Compt. rend.* **120**, (1895) 447; **121**, (1895) 128 und 204; **123**, (1896) 943; **124**, (1897) 366; **129**, (1899) 828; *Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **13**, (1895) 1009.
Raschig. *J. B.* **1887**, 414; *Z. angew. Chem.* **17**, 1777.
Lunge. *Ber.* **11**, (1878) 1229; **14**, (1881) 2196; **18**, (1885) 1384; *Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 209.
Sabatier u. Senderens. *Compt. rend.* **114**, (1892) 1429 und 1476; **120**, (1895) 1158; **135**, (1902) 278.

Stickstoffoxyd. Salpetergas. NO.

Auf das Stickoxydgas wurde zuerst Helmont aufmerksam, verwechselte die Verbindung aber mit CO_2. Mayow (1669) beobachtete NO-Bildung beim Behandeln von Eisen mit Salpetersäure. Auch erwähnt er die Löslichkeit des Gases in der Eisenlösung. Die erste Mitteilung, daß NO in Berührung mit atmosphärischer Luft rote Dämpfe gibt, rührt von Boyle (1671) her. Priestley (1772) führte die ersten genaueren Untersuchungen aus. Kopp (*Geschichte der Chemie* III. 232).

I. *Bildung.* — Aus den Elementen beim Verbrennen vieler Substanzen z. B. eines Streifens Mg an der Luft. Kämmerer (*Ber.* **10**, (1877) 1684). (Vgl. auch bei HNO_3.) — Aus NH_3 beim Ueberleiten über glühenden Braunstein oder glühenden, kalzinierten Eisenvitriol. Milner (*Crell's Ann.* **1**, (1795) 554). — Aus salpetriger S. und NO_2 bei der Zerlegung durch W.; aus Salpeters. bei der Elektrolyse; aus allen drei Verbb. bei Einw. reduzierender Körper, besonders von Kohle, P, S, organischen Verbb., vielen Metallen, niedrigen Oxyden und Metallsalzen. —

Beim Erhitzen eines Gemisches von KNO_3 und K_2CO_3 im CO_2-Strom bei Ggw. von Cr_2O_3 oder Mn_3O_4, Cu_2O, SnO. Auch Na_2SO_3 und S geben

bei der gleichen Operation beträchtliche Mengen NO. A. WAGNER (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 552; *J. B.* **1879**, 1034). — Beim Erhitzen von NO_2 auf über 600°. RICHARDSON (*J. Chem. Soc. (London)* **51**, (1887) 397; *J. B.* **1887**, 404). — Bei Einw. von N_2O auf salpetrige S. RASCHIG (*J. B.* **1887**, 414). — Aus Stickstoffbor beim Erhitzen mit Metalloxyden. WÖHLER.

II. *Darstellung.* 1) *Mit Hilfe von Kupfer.* — α) Man übergießt zerschnittenes Kupferblech mit HNO_3 (D. 1.2), wäscht das Gas mit KOH, hierauf mit W. und trocknet es. — Je verdünnter und kälter die S. einwirkt, desto freier ist das Gas von beigemengtem Stickstoff. MILLON (*Compt. rend.* **14**, (1842) 908). Das Gas enthält fast immer viel N_2O; deshalb leitet man es bis zur Sättigung in möglichst konz. kalte $FeSO_4$-Lsg. und treibt es durch Erhitzen der frisch bereiteten Lsg. wieder aus. CARIUS (*Ann.* **94**, (1855) 138). — Ueber Darstellung von NO aus Cu und HNO_3 als Vorlesungsexperiment s. A. SENIER (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 227; *C.-B.* **1901**, 436). — β) H. KÄMMERER (*Ber.* **18**, (1885) 3064) bringt in eine zweihalsige WOULFF'sche Flasche dünne Cu-Streifen, füllt die Flasche zu 1/3 mit kalt gesättigter $NaNO_3$-Lsg. und läßt mit Hilfe eines Tropftrichters je nach Bedarf langsam oder rascher konz. Schwefels. zufließen. — Ggw. von viel $Cu(NO_3)_2$ begünstigt die B. von N_2O. ACWORTH (*J. Chem. Soc. (London)* **28**, (1875) 828; *J. B.* **1875**, 173). — S. auch MOISSAN (*Compt. rend.* **137**, (1903) 363). —

2. *Mit Hilfe von Eisensalzen.* — α) Man erwärmt Eisenvitriol mit HNO_3, oder ein Gemisch von Eisenvitriol mit $NaNO_3$ und verd. H_2SO_4. — β) Salpeterkristalle werden in eine erwärmte Lsg. von $FeCl_2$ in HCl eingetragen. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim Phys.* [3] **23**, (1848) 229; *J. B.* **1847** u. **1848**, 382). — γ) Konz. $NaNO_2$-Lsg. wird in salzs. Lsg. von $FeCl_2$ oder $FeSO_4$ eingetropft. Das NO ist ganz rein. Da das technische $NaNO_2$ gewöhnlich etwas Karbonat enthält, empfiehlt es sich, das Kohlendioxyd vorher mit $CaCl_2$ auszufällen. J. THIELE (*Ann.* **253**, (1889) 246; *J. B.* **1889**, 401). — δ) Man läßt Lsg. von $NaNO_2$ mit $FeCl_3$ reagieren und leitet das entstandene Gemisch von NO_2 und NO durch W. von Zimmertemperatur, wobei das NO_2 unter B. von Salpetersäure und NO zerfällt. MATUSCHEK (*Chem. Ztg.* **29**, 31; *C.-B.* **1905**, I. 495). — ε) Aus Nitritlsgg. durch Ferrocyankalium und Essigs. DEVENTER (*Ber* **26**, (1893) 589).

3. Bei der Einw. von Salpeters. (D. 1.20) auf As_2O_3 entsteht fast nur NO. G. LUNGE (*Ber.* **11**, (1878) 1229).

4. *Aus Schwefelsäure, die etwas salpetrige Säure enthält und Quecksilber.* — Ein Erlenmeyerkolben von 1/4 bis 1 l Inhalt mit eingeschliffenem Stopfen, Hahntrichter und Gasentwicklungsrohr wird bis auf einige Kubikzentimeter mit reiner H_2SO_4, der 2 % $NaNO_2$ zugesetzt sind, angefüllt. Durch das Trichterrohr gießt man soviel Hg, daß der Boden gerade bedeckt ist. Es entsteht sofort eine ruhige, gleichmäßige, mehrere Stunden dauernde Entw. von NO, das bis auf einige Spuren N_2O_3 (zu beseitigen durch ein Kaliröhrchen) rein ist. F. EMICH (*Monatsh. Chem.* **13**, (1892) 73; *J. B.* **1892**, 582).

5. *Durch Einleiten von SO_2 in erwärmte, verdünnte Salpetersäure.* — Man benutzt HNO_3 von der D. 1.15 und erhält vollkommen reines NO nach: $3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$. Vgl. SPIEGEL („*Der Stickstoff*" (*Braunschweig 1903*), Seite 81).

6. JOHNSTONE (*Chem. N.* **45**, (1882) 159) empfiehlt, eine Lsg. von KCNS mit $Co(NO_3)_2$ zu erhitzen. Nach MASUMI CHIKACHIGÉ (*Chem. N.* **71**, (1895) 16) ist diese Angabe unrichtig.

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Farblos verdichtbares Gas. D. = 1.041, THOMSON; 1.0888, BÉRARD; 1.094, H. DAVY; 1.1887, KIRWAN. Neuere Bestimmungen ergaben den Wert 1.0372, DACCOMO u. V. MEYER (*Ann.* **240**, (1887) 326); 1.0367, P. A. GUYE u. DAVILA (*Compt. rend.* **141**, (1905) 826; *C.-B.* **1906**, I. 176) in genauer Uebereinstimmung mit R. W. GRAY (*Proc. Chem. Soc.* **19**, 66; *C.-B.* **1903**, I. 912) 1 l NO wiegt nach Angabe der Letztgenannten bei 0° und 760 mm 1.3402 g (schwankt zwischen 1.3398 g und 1.3408 g). Die Dichte beim Kp. —90° ist nach LIVEING u. DEWAR (*Phil. Mag.* [5] **34**, (1892) 205) = 1.255. — Das Molekulargewicht, bezogen auf Wasserstoff, wurde von STAS zu 29.97 (theoretisch 29.81) gefunden. Die Verss. von GUYE u. DAVILA (l. c.) ergaben den Wert 30.012 (O_2 = 32).

Molekularvolumen = 2.68, Molekularquerschnitt = 1.93, Molekularhalbmesser = 1.39. A. NAUMANN (*Ann. Suppl.* **5**, (1867) 252). S. auch JEANS (*Phil. Mag.* [8] **8**, (1904) 692).

Bildungswärme aus den Elementen —21575 Kal., —24830 Kal. aus N_2O und Sauerstoff, J. THOMSEN (*Ber.* **13**, (1880) 498); nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 779) = 21600 Kal. (aus den Elementen).

Die spez. Wärme von NO nimmt bei steigender Temperatur nach Beobachtungen Regnault's (*J. B.* **1853**, 79) zu. Threlfall (*Phil. Mag.* [5] 23, (1887) 223; *J. B.* **1887**, 211) hielt deshalb für möglich, daß bei niedriger Temperatur eine kleine Anzahl komplexer Moleküle vorhanden ist, die bei steigender Temperatur zu Molekülen der gewöhnlichen Größe NO zerfallen. Die Mehrung der spez. Wärme würde dann zur Dissoziation der Moleküle verbraucht. Dagegen fanden Daccomo u. V. Meyer (*Ann.* **240**, (1887) 326; *Ber.* 20, (1887) 1832), daß NO auch bei tiefer Temperatur (— 70°) monomolekular ist.

Reibungskoeffizient zwischen 10° und 20° = 0.878 (für Sauerstoff = 1.000). O. E. Meyer (*Ann.* (*Pogg.*) **143**, (1871) 14).

Magnetisierungsfunktion k nach Schulmeister (*Wien. Akad. Ber.* 83, 45):

Magnetisierende Kraft	$10^6.k$	$10^6.k$
668.3	0.0278	0.0232
1418.4	0.0377	0.0388
2721.8	0.0496	0.0437

Absoluter Wert des tausendfachen Brechungsüberschusses ($n_0 - 1$) der Na-Linie für die Temperatur 0° und den Druck 760 mm ist nach Mascart (*Compt. rend.* 78, (1874) 617; *J. B.* **1874**, 149) 1000 ($n_0 - 1$) = 0.2967.

1 Vol. W. absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur nach H. Davy $^1/_{10}$, nach W. Henry $^1/_{20}$, nach Dalton $^1/_{27}$ Vol. NO. Vgl. L. W. Winkler (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 171; *J. B.* **1892**, 183). — Spezifische Leitfähigkeit des mit NO gesättigten Wassers: $10^5. K_{NO} = 36.2$. Die Leitfähigkeit der rein wss. Lsg. zeigte mit der Dauer der Einleitungszeit von NO stetig wachsende Werte. Da die im W. absorbierten Mengen in keinem Verhältnis zum Anwachsen der Leitfähigkeit stehen, ist wahrscheinlich, daß sich in der Lsg. auch ein chemischer Prozeß abspielt, vermutlich nach: $4NO + 2H_2O = 2HNO_2 + H_2N_2O_2$. S. Zimmermann (*Monatsh. Chem.* **26**, (1905) 1277).

1 Vol. absol. A. löst zwischen 0 und 25° bei 760 mm Druck 0.31606 — 0.0034870 t + 0.000049 t² Vol. NO. Carius (*Ann.* **94**, (1855) 138; *J. B.* **1855**, 280). Nach Bunsen (*Gasometr. Methoden*, 2. Aufl. 227) lösen 100 Vol. A. bei 2° 30.895, bei 11.8° 28.165, bei 20° 26.573 Vol. NO. — Konz. Schwefels. (D. 1.84) absorbiert pro 1 ccm 0.035 ccm, die S. mit dem gleichen Vol. W. verdünnt (D. 1.5) 0.017 ccm NO. G. Lunge (*Ber.* 18, (1885) 1391). Siehe auch O. Lubarsch (*Inaug.-Diss.* **1886**). Schwefelsäurehydrat absorbiert nichts. C. A. Winkler (*Zeitschr. Chem.* **1869**, 715). — Kohle absorbiert 12.66 Vol. R. A. Smith (*Chem. N.* 39, (1879) 77; *J. B.* **1879**, 72). — Nach Montemartini (*J. B.* **1891**, 427) absorb. 4.441 g Palladiumschwarz in 2 Tagen 163.6 ccm NO. —

Ueber Absorptionen, bei welchen chemische Reaktionen vor sich gehen, (durch Eisensalze, $KMnO_4$, Br, Sulfite etc.) siehe unten S. 259.

IV. *Chemisches Verhalten.* — Reagiert neutral; bläut Jodkalium-Stärke-Papier nicht. a) *Zersetzungen.* 1. Nicht brennbar; unterhält das Verbrennen nur weniger Körper, nicht das einer Kerze. Mit brennbaren Gasen gemengt, bewirkt es, daß diese beim Anzünden mit lebhafterer Flamme verbrennen als vorher. — Berthelot u. Vielle (*Compt. rend.* 98, (1884) 545, 601; *J. B.* **1884**, 90) bestimmten die Verbrennungstemperaturen von NO + H_2 zu 2694 bis 3466°, von NO + CO zu 2217 bis 2839°, von NO + Cyan zu 3580 bis 4350°. — 2. NO zersetzt sich, wie schon Priestley beobachtete, bei fortgesetzter Einw. des elektrischen Stromes. Nach Berthelot (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] 26, (1876) 101; *Compt. rend.* 82, (1876) 1360; *J. B.* **1876**, 165) zersetzt sich ein Teil des Gases zu freiem Stickstoff und Sauerstoff, ein anderer beträchtlicher Teil wird in N_2O und Sauerstoff zerlegt. — Der Induktionsfunkenstrom bewirkt die Zers. nur langsam; läßt man die Funken unmittelbar in das Quecksilber überschlagen, so hinterlassen 49 ccm NO nach $1^1/_2$ Stunden 25, endlich 24 ccm N, während der Sauerstoff und wenig Stickstoff vom Hg aufgenommen werden. Buff u. Hofmann (*Ann.* **113**, (1860) 138); Grove (*Arch. Pharm.* **63**, 1; *J. B.* **1847** u. **1848**,

326); Andrews u. Tait (*Proc. R. S.* **10**, (1860) 247; *J. B.* **1860**, 31). — Auch kurzwellige elektrische Strahlen zerlegen in N_2O und O. E. Warburg u. E. Regener (*Sitzungsber. Preuß. Akad.* **1904**, 1228). — Ein durch Elektrizität ins Glühen gebrachter Platindraht wirkt auf NO nicht ein. Hodgkinson u. Lowndes (*Chem. N.* 58, 187 u. 223; *J. B.* **1888**, 660).

3. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, (1848) 229; *J. B.* **1847** u. **1848**, 382) beobachtete, daß sich NO beim Hindurchleiten durch ein glühendes Rohr, welches Platindraht enthält, in N und NO_2, oder bei Ggw. von W. in N und HNO_3 zersetzt. — Im geschlossenen Rohr auf 520° erhitzt, erleidet NO eine beginnende Zers. Nach $^1/_2$ Stunde ist das anfängliche Vol. um etwa $^1/_4$ vermehrt; es entsteht dabei N, N_2O, NO_2 und N_2O_3. Berthelot (*Compt. rend.* **77**, (1874) 1448; *J. B.* **1874**, 222). — F. Emich (*Monatsh. Chem.* **13**, (1892) 73 u. 615; *J. B.* **1892**, 583) fand, wie auch V. Meyer u. Langer (*Pyrochem. Unterss.*, *Braunschweig* **1885**, 66) angeben, daß die Zers. des NO erst vollständig ist bei einer Temperatur, die dem Schmelzpunkt des Platins (1690°) nahe liegt. Bei 700° betrug die Zers. nur 0.5 %, bei 900° einige Prozent, bei 1200° 35 % (einmal sogar 60 %). Die Angabe von Calberla (*J. B.* **1868**, 883), daß hellrotglühendes Ag das NO vollständig zerlege, kann er nicht bestätigen. — Bei der Explosion von Knallquecksilber zerfällt es in N und O. Berthelot (*Compt. rend.* **93**, (1881) 613). —

4. Reines W. führt bei langem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr eine Umwandlung von NO in salpetrige S., N_2O und N herbei. Russel u. Lapraik (*J. Chem. Soc.* (*London*) **32**, (1877) II. 35; *J. B.* **1877**, 221). Bei langer Berührung mit W. erleidet es eine Veränderung. Bei gleichzeitiger Ggw. von Platin findet langsame Kontraktion statt, die zuletzt 90 % des angewandten Gases beträgt. Der Rückstand ist N neben wenig N_2O. Das W. enthält salpetrige S. Ist kein Pt zugegen, so ist die Einw. erst nach neun Monaten vollständig. Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Zers. beträchtlich. St. Cooke (*Chem. N.* 58, (1888) 155; *J. B.* **1888**, 506). $^1/_4$ Jahr mit konz. wss. KOH in Berührung, wird es zu KNO_2 und hinterläßt $^1/_4$ Vol. N_2O. Gay-Lussac, St. Cooke. Ggw. von Platin wirkt beschleunigend. St. Cooke. Festes Alkalihydroxyd wirkt bei 112 bis 113° außerordentlich leicht ein. F. Emich (*Monatsh. Chem.* **13**, (1892) 90; *J. B.* **1892**, 583).

5. Erzeugt an der Luft oder mit Sauerstoff gelbrote Dämpfe von NO_2. Gay-Lussac. In der Kälte, bei Abwesenheit von W. und Basen wird nach Gay-Lussac (*J. B.* **1847** und **1848**, 382) und Peligot (*Ann.* 9, (1834) 259) hauptsächlich NO_2 gebildet, welches auch das Verhältnis zwischen NO und O sein mag. Dagegen beobachtete Berthelot (*Compt. rend.* 77, (1874) 1448; *J. B.* **1874**, 221; *Compt. rend.* **129**, (1899) 137), daß sich auch bei Ggw. von überschüssigem O erst N_2O_3, dann erst NO_2 bildet. Verss. von F. Raschig (*Z. angew. Chem.* **17**, 1777) bestätigen diese Angaben. — Nach Baker (*Chem. N.* **69**, (1894) 270; *J. Chem. Soc.* (*London*) **65**, (1894) 611; *J. B.* **1894**, 297) unterbleibt die Vereinigung von NO und Sauerstoff bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit. Im Gegensatz dazu stehen Beobachtungen von F. Emich (*Monatsh. Chem.* **13**, (1892) 86; *J. B.* **1892**, 583). — Nach R. Pictet (*Chem. Z.* **19**, (1895) 425) vereinigt sich NO bei —80° nur noch sehr langsam, bei —120° gar nicht mehr mit Sauerstoff. — In Berührung mit wss. KOH verdichtet 1 Vol. O aus sehr viel überschüssigem NO höchstens 4 Vol. zu KNO_3. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, (1848) 229; *J. B.* **1847** und **1848**, 382). Ueberschüssiger Sauerstoff oxydiert, wie Schlösing (*Ann. Chim. Phys.* [3] **40**, (1854) 479; *J. B.* **1854**, 724) als erster beobachtete, bei Ggw. von genügend W. das NO völlig zu Salpeters. Nach Angabe von Kraut fand F. Fischer die bei Schlösing's Salpeters.-Best. gebildete S. stets, wenn auch nur schwach, salpetrigsäurehaltig. — Leitet man zu Sauerstoff, welcher über W. von 52° sich befindet, NO, so erfolgt die B. von Salpetersäure unter schwacher Verpuffung. Lampadius (*J. prakt. Chem.* 4, (1835) 291).

G. Lunge (*Ber.* **18**, (1885) 1384) faßt, teilweise im Gegensatz zu obigem, seine Beobachtungen wie folgt zusammen: Es bildet sich a) in trockenem Zustand mit überschüssigem Sauerstoff nur oder ganz überwiegend NO_2; b) bei überschüssigem NO, wenn beide Gase trocken, neben NO_2 auch viel N_2O_3; bei —21° verbinden sich NO_2 und NO fast quantitativ zu N_2O_3; c) bei Ggw. von W. mit überschüssigem Sauerstoff nur Salpeters.; d) in Ggw. von konz. H_2SO_4, selbst bei größtem Sauerstoffüberschuß, weder NO_2 noch HNO_3, sondern nur Nitrosulfonsäure.

Ueber einen Apparat zur Demonstration der direkten Vereinigung von NO und Sauerstoff siehe G. Bruylants (*Ber.* **9**, (1876) 7). —

6. Ein Gemenge gleicher Vol. NO und H soll nach Fourcroy u. Thomson beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr verpuffen, was von Berthollet (*Stat. chim.* **2**, 145) bestritten wird. Das Gemenge, an der Luft entzündet, verpufft nicht, sondern verbrennt mit weißer Flamme (nach Berzelius mit grüner) unter B. von NO_2; daher scheint es, daß der Wasserstoff nur durch den Luftsauerstoff verbrannt wird; eine Wasserstoffflamme erlischt im NO. Waldie (*Phil. Mag.* **13**, 89). — Platinschwamm verwandelt es in W. und NH_3. Eine gereinigte Platinplatte verdichtet in 38 Stunden $^1/_3$ eines aus gleichen Vol. NO und H bestehenden Gemenges. Faraday (*Ann.* (*Pogg.*) **33**, (1834) 149). — Wenig in Pt okkludierter Wasserstoff reduziert NO zu N und N_2O; bei mehr Wasserstoff bildet sich NH_2OH und NH_3. St. Cooke (*Chem. N.* **58**, (1888) 103; *J. B.* **1888**, 463). — Palladiumschwamm, der vorher mit Wasserstoff gesättigt wurde, übt in der Kälte keine nachweisbare Wirkung auf NO aus; bei 200° tritt deutliches Erglühen ein, wobei das NO gänzlich in H_2O und NH_3 verwandelt wird. Sabatier u. Senderens (*C. r.* **114**, (1892) 1429; *J. B.* **1892**, 586).

Nach Davy bringt der elektrische Funken das Gemisch von NO und H nicht zur Verpuffung. Die Mischung von 1 Vol. NO und 1 Vol. H, oder von 2 Vol. NO und 1 Vol. H wird durch genügend starke und lange Funken zur Explosion gebracht. Dagegen verpufft ein Gemenge von mehr als 10 Vol. H auf 6 Vol. NO nicht mehr. Cooke (*Chem. N.* **58**, (1888) 130). H mit NO gemengt wird im Eudiometer durch elektr. Funken entzündet und vollständig nach $2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O$ verbrannt. C. v. Than (*Ber.* **22**, (1889), 169 Ref.).

7. Wss. H_2O_2 bildet mit NO Salpetersäure, oder bei weniger H_2O_2 salpetrige S. Schüttelt man letztere Lsg. mit Ae. und entfernt die aufgenommene S. mit KOH, so zeigt die neutrale und nicht sauer schmeckende Aetherschicht auf Zusatz verdünnter S. die Rkk. der HNO_2, auch wenn man zuvor destillierte. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **81**, (1860) 265). — Spiegel („*Der Stickstoff*", Seite 88) vermutet, daß die S. erst durch den ozonisierten Ae. aus dem Stickstoff der Atmosphäre gebildet wird.

8. Kohle verbrennt im NO lebhafter als in der Luft; leitet man das Gas über glühende Kohle, so zerfällt es in $^1/_2$ Vol. N und $^1/_2$ Vol. CO_2. Dalton. — Das Gemenge von CO und NO läßt sich bei keinem Mischverhältnis durch den elektrischen Funken entzünden, W. Henry (*Ann. Phil.* **24**, 344; *Kastn. Arch.* **3**, 223); es bildet sich N und CO_2, St. Cooke (*Chem. N.* **58**, (1888) 130). — Glühendes Kohlenoxydkalium bildet mit NO Kaliumcyanid, Delbrück (*J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 161). —

9. Erhitztes amorphes Bor verbrennt zu B_2O_3 und Stickstoffbor. H. Deville u. Wöhler (*Ann.* **105**, (1858) 69).

10. Schwach brennender P erlischt, lebhaft brennender fährt fort zu brennen, fast so heftig wie im Sauerstoff, unter B. von N und P_2O_5. — Mit selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas zers. sich NO bei gewöhnlicher Temperatur meistens in einigen Stunden, wobei N und N_2O hinterbleiben. Dalton (*Ann. Phil.* **9**, 186 und **10**, 38 und 83; *Gilb. Ann.* 58, (1818) 79). Das Gemenge, durch den elektrischen Funken oder durch Zusatz von O entzündet, verpufft mit hellem Lichte unter Freiwerden von N, Bildung von W. und H_3PO_4. — Ueber sog. Stickoxydphosphorsäure siehe „Stickstoff und Phosphor". —

11. Brennender S verlischt im NO. — Mit S-Dampf gemengtes NO bildet beim Hindurchschlagen des elektr. Funkens außer salpetriger S. auch SO_2, daher bei geeigneter Kühlung Bleikammerkristalle. Chevrier (*Compt. rend.* **69**, (1869) 136).

H_2S zers. sich mit dem gleichen Vol. NO in einigen Stunden in wenig N_2O und in Ammoniumsulfid. Die trockenen Gase wirken am schnellsten. Thomson, sie wirken nicht auf einander ein, Leconte (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 180; *J. B.* **1847** und **1848**). Ein Gemisch von H_2S und NO ist

leicht durch elektr. Funken zur Explosion zu bringen. St. Cooke (*Chem. N.* 58, (1888) 130; *J. B.* **1888**, 397).

2 Vol. NO verdichten sich mit 1 Vol. SO_2 über W. in einigen Stunden zu wss. H_2SO_4 und 1 Vol. N_2O. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* **60**, (1835) 162). Nach R. Weber ist die Umwandlung bei 22.5° selbst in 14 Tagen keine vollständige, auch bei der Temperatur der Bleikammern keine rasche. — In Ggw. von Platinschwamm wird NO durch SO_2 sehr leicht zu N_2O und N reduziert, besonders in der Wärme. F. Kuhlmann (*Dingl. pol. J.* **211**, (1874) 24; *J. B.* **1874**, 214). — Nach G. Lunge (*Ber.* **14**, (1881) 2196; *J. B.* **1881**, 186) wirken trockenes NO und SO_2 nicht aufeinander ein. Ggw. von W. ergibt sofort eine starke Rk., die nach 24 Stunden beinahe, nach 48 Stunden vollständig beendet ist. Das gesamte NO wird bei Ueberschuß von SO_2 in N_2O verwandelt; N bildet sich nicht. — Wirken NO, SO_2 und O bei Ggw. von W. aufeinander ein, so bildet sich stets etwas N_2O, auch wenn überschüssiger O zugegen. ist.

NO, in welchem CS_2 verdampft ist, verbrennt beim Anzünden mit glänzender grünlicher Flamme. Berzelius.

12. In W. verteiltes Jod bildet bei starker Verdünnung HJ und Salpeters. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **81**, (1860) 265). Umgekehrt absorbiert siedende konz. HJ-Lsg. NO langsam unter B. von NH_3 und Abscheidung von Jod. E. Th. Chapman (*J. Chem. Soc.* (*London*) [2] **5**, (1867) 166; *J. B.* **1867**, 177). Auf KJ wirkt NO nicht ein. R. Weber (*Ann. Phys.* **130**, 277). — Aus KJO_3 wird bei 80° Jod freigemacht unter B. von KNO_3; $AgJO_3$ ist beständiger, bei 110° entsteht AgJ. $Ba(JO_4)_2$ gibt bei 388° viel Jod ab. Auden u. Fowler (*Chem. N.* 72, (1895) 163; *J. B.* **1895**, 561).

Von Brom wird NO nach Landolt (*J. B.* **1860**, 102) unter B. von bromsalpetriger S. (oder Bromsalpeters.) verschluckt. Nach O. Fröhlich (*Ann.* **224**, (1884) 270; *J. B.* **1884**, 357) entsteht nur NOBr; die von Landolt angenommenen Verbb. NO_2Br_2 und $NOBr_3$ sind nur Gemenge von NOBr mit Br.

Mit $^1/_2$ Vol. Cl vereinigt es sich zu einem hellorangegelben Gase, welches sich bei —15 bis 20° zur tiefbraunen Fl. verdichtet. Diese ist ein Gemenge von Nitrylchlorid und Nitrosylchlorid in wechselndem Verhältnis und zeigt dasselbe Verhalten, wie das beim Erhitzen von Königsw. übergehende Gemisch derselben Verbb. Gay-Lussac (*J. B.* **1847** und **1848**, 382). Bei sehr starker Verdünnung wirken Brom und Chlor wie Jod. Davy; Schönbein (*J. prakt. Chem.* **81**, (1860) 265). — Unterchlorigsäuregas verpufft mit NO bei gewöhnlicher Temperatur: $2NO + 2Cl_2O = N_2O_4 + 2Cl_2$. Aus wss. HOCl und aus Hypochloriten scheidet NO Chlor unter B. von HNO_3 aus. Balard (*Ann. Chim. Phys.* **57**, (1834) 225; *Ann.* **14**, (1835) 167 und 298). — Das sog. Euchlorin bildet mit NO augenblicklich rote Dämpfe. H. Davy. — Leitet man NO zugleich mit HCl in eine angefeuchtete Flasche und aus dieser in W., so füllt sich die Flasche mit einem gelben Gase, aus dem sich ein gelbgrünes, sehr flüchtiges Oel abscheidet, welches $FeSO_4$-Lsg. schwärzt. Vielleicht Chlorstickstoff. Berzelius. An dem, das HCl-Gas zuleitenden Rohre bilden sich zollange farblose Nadeln, auch färbt sich das W. rotgelb. Reinsch (*Repert* 32, 168; *Berzel. J. B.* **24**, 49). — $KClO_3$ wird bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen; unter Cl-Entw. und B. von N_2O_4 entsteht KNO_3 neben einer Spur $KClO_4$. Aehnlich verhält sich $Ba(ClO_3)_2$; $AgClO_3$ gibt AgCl. $KClO_4$ wird erst bei 300° angegriffen und gibt KNO_3. Auden u. Fowler (*Chem. N.* **72**, (1895) 163; *J. B.* **1895**, 561).

12. Beim Durchleiten von NO durch N_2O_4 wird salpetrige S. gebildet. Nach Ramsay u. Cundall (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 672; *J. B.* **1885**, 425) erfolgt jedoch selbst bei längerem Stehen mit N_2O_4 keine Kontraktion; die Rk. tritt also jedenfalls sehr langsam ein. Vgl. Lunge u. Porschnew (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 209); Dixon u. Peterkin (*J. Chem. Soc.* (*London*) **75**, (1899) 613).

Beim Durchleiten durch konz. HNO_3 entsteht salpetrige S. Ist das NO-Gas ganz trocken und die HNO_3 fast reines Monohydrat, so wird die Fl. gelb, dann orangerot, worauf sich ein rotes Oel an der Oberfläche abscheidet, das bei weiterem Einleiten grün wird. Später entsteht eine homogene grüne Fl., welche bei noch längerem Durchleiten blau wird. Es bildet sich also zuerst N_2O_4 (das braune Oel), erst nach und nach salpetrige S. V. H. Veley (*Proc. R. S.* **52**, (1892) 27; *J. B.* **1892**, 591). S. auch P. T. Austen (*Americ. Chem. J.* **11**, (1889) 172; *Chem. N.* **59**, (1889) 208; *J. B.* **1889**, 333).

Das Gemisch von NH_3 und NO läßt sich durch den elektr. Funken verpuffen und zers. sich nach Gay-Lussac bei gewöhnlicher Temperatur

langsam unter B. von N und N_2O. Nach BAXTER u. HICKEY (*Americ. Chem. J.* **33**, (1905) 300; *C.-B.* **1905**, I, 1299) reagieren Gemische von NO und NH_3 quantitativ nach: $6NO + 4NH_3 = 5N_2 + 6H_2O$ nur bei hoher Temperatur z. B. beim Ueberleiten über Cu-Spiralen, welche in hoch erhitztem schwer schmelzbarem Glasrohr liegen.

14. Erhitztes Kalium brennt lebhaft im NO-Gas; bei überschüssigem K bildet sich N und Kaliumsuboxyd, andernfalls zuerst K_2O_2, dann unter weiterer Gasabsorption KNO_2. Natrium wirkt bei der Hitze einer Lampe nicht ein. GAY-LUSSAC; THÉNARD (*Schweigg. J.* 7, 299); KUHLMANN (*Ann.* 29, (1839) 272); DÖBEREINER (*Schweigg. J.* 8, 239); HARE (*J. Pharm.* 24, 146). — Läßt man NO auf Kalium- oder Natriumammonium (gelöst in flüss. NH_3) einwirken, so verschwindet die Färbung von Alkaliammonium und es bildet sich Hyponitrit. A. JOANNIS (*Compt. rend.* **118**, (1894) 713; *J. B.* **1894**, 428). Vgl. Bd. II, 1, S. 28. Ueber das Verhalten gegen Alkalihydroxyd s. oben unter 4. — Trockenes Kaliumsulfid verwandelt bei gewöhnlicher Temperatur 2 Vol. NO unter Entziehung von Sauerstoff in 1 Vol. N_2O. Pyrophorisches Kaliumsulfid entzündet sich im Gase und brennt sehr lebhaft. H. DAVY. — Wss. Lsgg. von Alkalisulfid bilden ein Gemenge von N_2O und N. PRIESTLEY. — Erhitztes Baryumsulfid nimmt den Sauerstoff des NO weg und hinterläßt N. — Mit überschüssigem H_2S über schwach rotglühenden Natronkalk geleitet, wird es zu NH_3. G. VILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1855) 320; *J. B.* **1855**, 795). — Feuchtes Alkalisulfit bildet bei gewöhnlicher Temperatur N_2O und NH_3. PRIESTLEY. So wirkt nach PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, (1860) 162) auch wss. Ammonsulfit über 0°; unter 0° erzeugt es stickoxydschwefligs. Ammonium, Nach DIVERS (*Chem. N.* 78, (1898) 314; *J. B.* **1898**, 433) absorbiert eine alkal. Lsg. von Na_2SO_3 oder K_2SO_3 rasch und vollständig NO-Gas unter B. von $K_2SO_3N_2O_2$, vgl. Bd. II, 1, 82 und 347.

15. Von den Schwermetallen werden die an der Luft nicht oxydierbaren (Ag, Pt. etc.) von NO nicht angegriffen, auch Hg erleidet bei 450° noch keine bemerkbare Oxydation; Aluminiumfeile wird ebensowenig verändert. Die an der Luft oxydierbaren Schwermetalle werden in gegossenem Zustand, als Bleche oder Feilspäne nur sehr unvollständig von NO oxydiert, selbst wenn man bis zur Rotglut erhitzt. Cu, Fe, Cd, Zn bedecken sich nur oberflächlich mit einer Oxydschicht; Pb wird rascher zu PbO. Durch Reduktion erhaltene, fein verteilte Metalle werden viel leichter und vollständig oxydiert. Reduziertes Ni verbrennt bei 200° im NO unter lebhaftem Erglühen und B. von gelbgrünen NiO; reduz. Co gibt ebenso bei 150° kastanienbraunes CoO; reduz. Fe verwandelt sich bei 200° unter lebhaftem Erglühen in schwarzgraues FeO; reduz. Cu oxydiert sich ebenfalls von 200° an und wandelt sich in sehr homogenes, kochenillerotes Cu_2O um. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1429; *J. B.* **1892**, 586). Auch erhitztes Arsen nimmt nach GAY LUSSAC Sauerstoff auf und hinterläßt Stickstoff. — Ueber die Einw. auf erhitztes Zn vgl. auch MORSE u. WHITE (*Americ. Chem. J.* **14**, (1891) 314; *J. B.* **1891**, 511); auf erhitztes Cu TH. GRAY (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, (1898) 741 und 829; *J. B.* **1898**, 434). — Eine elektrisch-glühende Eisenspirale verbrennt mit schönem Funkensprühen. H. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann.* **113**, (1860) 138; *J. B.* **1860**, 26). — Mit feuchtem NO erzeugt glühende Eisenfeile NH_3. MILNER (*Crells Ann.* **1795**, I, 554). — Feuchte Eisen- und Zinkfeile erzeugen in mehreren Tagen N_2O und NH_3 (PRIESTLEY), nach SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1158; *J. B.* **1895**, 562) hauptsächlich N, dann auch N_2O, wenig H, sehr wenig NH_3. — Ein feuchtes Gemenge von Eisenfeile und Schwefel verwandelt 100 Vol. NO in 44 Vol. Stickstoff. BERTHOLLET (*Stat. chim.* 2, 153 u. 161). — Bei Ggw. eines großen Ueberschusses von H reagiert eine Mischung von NO und H mit reduz. Ni unter B. von NH_3, H_2O und N. Bei steigendem NO-Gehalt des Gasgemisches tritt schließlich unter Glühen Oxydation des Metalles ein. Cu verhält sich, auf über 180° erhitzt, wie das Ni. SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* **135**, (1902) 278; *C.-B.* **1902**, II, 685).

16. Stannochlorid reduziert nach DUMREICHER (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abtlg.) **82**, (1880) 560; *J. B.* **1880**, 267) NO zu NH_2OH, bei großem Ueberschuß zu NH_3. Dagegen fanden E. DIVERS u. TAMEMASA HAGA (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 632; *J. B.* **1885**, 414) daß, wenn reines NO bei vollständigem Luftabschluß in eine Mischung von HCl und Sn eingeleitet wird, sich nur NH_2OH und etwas N (nicht N_2O und keine Spur NH_3) bildet. Dieselben (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 361; *J. B.* **1885**, 419) erhielten beim Einleiten von NO in alkal. Lsg. von Kaliumstannit Kaliumhyponitrit bei langsamem Reaktionsverlauf.

17. MnO oxydiert sich in NO-Atmosphäre ohne zu erglühen zu hellbraunem Mn_3O_4.

Wolframdioxyd reagiert erst gegen 500°; es entsteht dann unter lebhaftem Erglühen blaues Pentoxyd. Urandioxyd gibt unter ziemlich lebhaftem Erglühen U_2O_5. Molybdänsesquioxyd wird unter lebhaftem Glühen zu MoO_2. Titansesquioxyd gibt weißes TiO_2. SnO verbrennt noch unter 500° lebhaft zu weißem SnO_2. Cu_2O und V_2O_3 wird unter 500° von NO nicht verändert. Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1429; *J. B.* **1892**, 586).

18. Leitet man NO durch eine wss. Suspension von Ag_2O, so entstehen Spuren von Nitrit; außerdem bildet sich viel metallisches Ag, Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1476). Nach Auden u. Fowler (*Chem. N.* **72**, (1895) 163; *J. B.* **1895**, 561) entstehen aus trockenem NO und Ag_2O bei gewöhnlicher Temperatur äquivalente Mengen $AgNO_2$ und Ag; bei höherer Temp. bildet sich $AgNO_3$ und Ag. — Schüttelt man NO mit in W. verteiltem PbO_2 oder mit Mennige, mit MnO_2 oder Manganoxyd, so werden langsam Nitrite gebildet. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **81**, (1860) 265). Bei einstündigem Durchleiten von NO durch eine wss. Suspension von PbO_2 färbt sich die Fl. deutlich. Nach 3 Stunden enthält die Fl. beinahe 4 g $Pb(NO_2)_2$; bei weiterem Einleiten scheiden sich rhombische, wenig gefärbte Kristalle von basischem Bleinitrit ab. MnO_2 wirkt viel langsamer. Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1476). Nach denselben tritt beim Erhitzen von trockenem PbO_2 mit NO um 315° vollständige Reduktion zu PbO ein; MnO_2 wird bei 400° in Mn_2O_3 übergeführt. Auden u. Fowler (*Chem. N.* **72**, (1895) 163; *J. B.* **1895**, 561) geben an, daß PbO_2 schon bei 15° von NO angegriffen wird und basisches Bleinitrat neben Blei gibt. Das Maximum der Rk. erreicht man bei 130°. MnO_2 verhält sich nach ihren Beobachtungen ähnlich, doch reagiert es langsamer, am raschesten bei 216°. Vgl. auch F. Emich (*Monatsh. Chem.* **15**, (1894) 375). — Goldoxyd wird nach Schönbein unter B. von Salpetersäure reduziert. — Leitet man durch eine kochende, verdünnte Fehling'sche Lsg. NO, so scheidet sich sehr langsam etwas Cu_2O aus. E. Drechsel (*Ber.* **20**, (1887), 1456).

19. Uebermangansäure oxydiert NO zu Salpetersäure. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **81**, (1860) 265). Stark alkal. Lsg. von $KMnO_4$ absorbiert schon bei gewöhnlicher Temperatur NO lebhaft und scheidet unter Entfärbung MnO_2 aus. Siehe auch Böhmer (*Z. anal. Chem.* **1882**, 212; *J. B.* **1882**, 1271); Cavazzi (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 573). — Trockenes $KMnO_4$ reagiert mit NO rasch bei 190° und gibt KNO_3 und MnO_2. $AgMnO_4$ reagiert schon bei 80° unter B. von Ag, Ag_2O, $AgNO_3$ und MnO_2. Auden u. Fowler (*Chem. N.* 72, (1895) 163; *J. B.* **1895**, 561).

Auch Chromsäure reagiert mit NO, nach Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1476) schon bei gewöhnlicher Temperatur. Siehe auch Böhmer (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 212). Die Chromate sind in trockenem Zustand verhältnismäßig beständig, $PbCrO_4$ bleibt bei 400° unverändert, Ag_2CrO_4 wird über 300° angegriffen und gibt Ag, $AgNO_3$ und Cr_2O_3, Auden u. Fowler. — Die Dämpfe von Chromylchlorid reagieren unter B. eines erst weißen, dann braunen Körpers; letzterer hat die Zus. $Cr_5Cl_5O_7,2NO_2$. O. Thomas (*Compt. rend.* **129**, (1899) 828; *J. B.* **1899**, 713).

b) *Additionelle Verbindungen.* — 1. Sämtliche Ferrosalze absorbieren sowohl in wss., wie in alkoh. und äth. Lsg., ferner gelöst in Essigäther oder Aethylenbromid, Stickoxyd. — Die wss. Lsgg. der Ferrosalze färben sich bei der Aufnahme dunkelbraun, fast schwarz. Peligot (*Ann.* 9, (1834) 259) fand, daß auf 2 Moleküle des Eisensalzes 1 Mol. NO absorbiert wird. Nach J. Gay (*Compt. rend.* **89**, (1879) 410; *J. B.* **1879**, 212) ist die Absorption von Temperatur und Druck abhängig. Bis etwa 8° und unter gewöhnlichem Druck entspricht die absorbierte Menge des NO annähernd der Verb. $3FeSO_4,2NO$, zwischen 8° bis nahe an 25° annähernd der schon früher von Peligot aufgestellten Formel $2FeSO_4,NO$, gegen 25° der Formel $5FeSO_4,NO$. Durch Abkühlen oder freiwillige Verdunstung in einer NO-Atmosphäre erhält man sehr schwarze Kristalle, die aber nur noch eine sehr geringe Menge NO enthalten. $FeBr_2$-Lösung absorbiert nach Thomas (*Compt. rend.* **123**, (1896) 943; **124**, (1897) 366) unterhalb 10° soviel, als einer Verb. $6FeBr_2,4NO$ entspricht, bei 15 bis 16° dagegen soviel, daß $2FeBr_2,NO$ in der Lsg. enthalten ist. Bei der Absorption tritt eine merkliche Wärmeentw. auf, die von der Natur des Salzes unabhängig ist. J. Gay (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **44**, (1885) 175; *J. B.* **1885**, 417). Die Verbin-

dungen sind sehr lose, da schon beim Durchleiten von Wasserstoff alles NO entweicht und unverändertes Ferrosalz zurückbleibt. S. ZIMMERMANN (*Monatsh. Chem.* **26**, (1905) 1277) untersuchte die Leitfähigkeit der mit NO gesättigten Ferrosalzlsgg. $^1/_{16}$ n. $FeSO_4$-Lsg. zeigte nach dem Sättigen geringere Leitfähigkeit als vorher, vermutlich weil das komplexe Stickoxydeisen-Jon geringere Wanderungsgeschwindigkeit als das Eisenjon besitzt. Bei stärkerer Verdünnung nahm die Leitfähigkeit wesentlich zu, da dann die Leitfähigkeit der reinen wss. NO-Lsg. in die Wagschale fiel.

Beim Einleiten von NO in eine gesättigte Lsg. von $FeCl_3$ in Ae. und Verdunsten im Vakuum über Schwefels. entstehen schwarze Nadeln $FeCl_2,NO,2H_2O$, die durch Trocknen auf einem erhitzten Tonteller (60°) in kleine, gelbe Kristalle $FeCl_2,NO$ übergehen. Trockenes $FeCl_3$ absorbiert in einem mit NO gefüllten Ballon das Gas unter B. von $2FeCl_3,NO$, bei höherer Temperatur (60°) entsteht ein rotes Pulver $4FeCl_3,NO$. Beide Verb. sind amorph und werden von W. unter Abgabe von NO zersetzt. Bei noch höherer Temperatur wird das Ferrichlorid reduziert und es entstehen zwei neue Verbb., eine rote nicht unzersetzt flüchtige von der Zus. 10 (oder 12) $FeCl_2,NO$ und eine gelbbraune, im N-Strom unzersetzt sublimierende von der Formel $2FeCl_2,NO$. V. THOMAS (*Compt. rend.* **120**, (1895) 447; **121**, (1895) 128 u. 204).

Die frisch bereitete wss. Lsgg. von NO und Ferrosalzen geben beim Erhitzen das Gas unverändert wieder ab; nach längerem Stehen zeigt sich ein Teil zu N_2O reduziert. —

Trockenes $BiCl_3$ mit reinem NO einige Tage in Berührung gibt die Verbb. $BiCl_3,NO$, ein gelbes, sehr homogenes Pulver, das begierig W. anzieht; mit W. zersetzt sie sich unter Gasentw. und B. von basischem Wismutchlorid. V. THOMAS (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **13**, (1895) 1009; *J. B.* **1895**, 785); A. BESSON (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1012; *J. B.* **1889**, 407). Analog kann man aus reinem $AlCl_3$ die Verb. $2AlCl_3,NO$ herstellen; schwach violett, sehr hygroskopisch, raucht an der Luft und verliert NO. Wasserfreies $SbCl_5$ gibt einen gelben, kristallinischen Körper $2.SbCl_5.NO$, der ebenfalls durch W. zersetzt wird. BESSON.

Chromochloridlösung absorbiert NO im Verhältnis $3CrCl_2 : 1NO$, wobei die blaue Farbe in Dunkelrot übergeht. Beim Erhitzen wird nicht wie bei den Ferrosalzen NO wieder entbunden, sondern die Lsg. wird grünlichbraun und das NO wird zu NH_3 oder NH_2OH reduziert. G. CHESNEAU (*Compt. rend.* **129**, (1899) 100; *J. B.* **1899**, 709); KOHLSCHÜTTER u. KUTSCHEROFF (*Ber.* **37**, (1904) 3053; *C.-B.* **1904**, II, 1194).

Ueber die Absorption von NO durch Cuprisalze siehe KOHLSCHÜTTER u. KUTSCHEROFF (*Ber.* **37**, (1904) 3044).

Nach KUHLMANN (*Ann.* **39**, (1841) 319; *Ann. chim. phys.* [3] 2, (1841) 116) verbindet sich NO mit den Fluoriden von B und Si, sowie mit $SnCl_4$; nach REINSCH (*J. prakt. Chem.* **28**, (1843) 391) mit Phosphorsäure und Arsensäure.

V. *Verdichtung.* — Nach FARADAY bei — 110° und 50 Atm. Druck noch nicht tropfbar. CAILLETET (*Compt. rend.* **85**, (1877) 1016; *J. B.* **1877**, 199) gibt an, es bei — 11° durch einen Druck von 104 Atm. verflüssigt zu haben, während es bei + 8° unter 270 Atm. Druck noch gasförmig geblieben sei. Demnach läge der kritische Punkt zwischen — 11° und + 8°. BERTHELOT (*Compt. rend.* 85, (1877) 1017). — Dagegen fand K. OLSZEWSKI (*Compt. rend.* **100**, (1885) 940; *J. B.* **1885**, 144; *Phil. Mag.* [5] **39**, (1895) 188; *J. B.* **1895**, 38) als kritische Temperatur — 93.5° und als kritischen Druck 71.2 Atm. Er bestimmte folgende Kpp. bei verschiedenem Druck:

Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur
71.2 Atm.	— 93.5°	41.0 Atm.	— 105.0°	10.6 Atm.	— 129.0°	138 mm	— 167.0°
57.8 „	— 97.5°	31.6 „	— 110.0°	5.4 „	— 138.0°	18 mm	— 176.5°
49.9 „	— 100.9°	20.0 „	— 119.0°	1.0 „	— 153.6°		

Wenn man die Luft sorgfältig aus dem Apparate entfernt, erhält man das flüssige NO farblos, sonst durch geringe Mengen N_2O_3 grünlich gefärbt. — R. W. Gray (*Proc. Chem. Soc.* **19**, 66; *C.-B.* **1903**, I. 912) beschreibt das fl. NO als blaue Flüssigkeit.

Bei —167° erstarrt NO zu einer völlig schneeartigen Masse. Olszewski. — Nach Ladenburg u. Krügel (*Ber.* **32**, (1899) 1818) ist Kp. = —142.4°, F = —150.0°.

Für flüssiges NO bestimmten Liveing u. Dewar (*Phil. Mag.* [5] **34**, (1892) 205; *J. B.* **1892**, 464) den Brechungsindex für die C-. D-, F-, G-Linie, die Lithiumlinie $\lambda = 6705.5$ und die Indiumlinie $\lambda = 4509.6$ zu 1.329, 1.3305, 1.3345, 1.3378, 1.3257, 1.3368. Nach ihnen ist für die D-Linie $\frac{n-1}{d} = 0.2634$, das spez. Brechungsvermögen = 11.587, und $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = 0.163$. Dewar (*Chem. N.* **69**, (1894) 39) fand als Brechungsexponent des flüssigen NO den Wert 1.3305. —

VI. *Physiologische Wirkung.* — Völlig unatembar, da es durch den Sauerstoff in den Luftwegen sofort in salpetrige S. bzw. Stickstofftetroxyd verwandelt wird. Sauerstoffhaltiges Blut mit NO (und Barytw.) geschüttelt, wird durch Entziehung von Sauerstoff dunkel, bei Ggw. von mehr NO hellrot durch B. von Stickoxyd-Hämoglobin. L. Hermann (*J. B.* **1865**, 663). — Bakterien, wie sie in faulem Fleischextrakt vorkommen, leben in einer NO-Atmosphäre recht gut. Fr. Hatton (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 247; *J. B.* **1881**, 1141).

VII. *Konstitution.* — Dem Stickoxyd kann nur die Konstitution N=O oder -N=O zugeschrieben werden. Bei Annahme der letzteren wird das Stickoxyd als „ungesättigte" Verb. aufgefaßt. Eine Verb. O=N—N=O wurde bis jetzt noch nicht beobachtet.

VIII. *Analytisches.* — Der qualitative Nachweis gelingt leicht durch die bei Absorption durch Ferrosalzlsgg. auftretende schwarzbraune Färbung oder die Ueberführung in rotbraunes NO_2 mittels Luft oder O. — Quantitative Bestimmung: 1) Durch Absorption α) mittels $FeSO_4$; β) konz. alkal. Alkalisulfitlösung, Divers (*Chem. N.* **78**, (1898) 314); γ) alkal. Lösung von $KMn0_4$, Böhmer (*Z. anal. Chem.* **1882**, 212), heiße Lösung von $KMnO_4$ Carazzi (*Z. anal. Chem.* **1882**, 573; δ) eine Lösung von 50 g CrO_3 in 100 ccm verd. HNO_3 Böhmer. — 2) α) Durch Verbrennen mit überschüssigem H in der Drehschmidt'schen Platinkapillare (nach: $2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O$) und Bestimmung der Kontraktion. G. v. Knorre u. K. Arndt (*Ber.* **32**, (1899) 2136. β) Im Eudiometer durch Explosion nach der Reaktion bei α). C. v. Than (*Ber.* **22**, (1889) 169 Ref.). — 3) Maßanalytisch: α) Mit $KMnO_4$ nach: $10NO + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 = 10HNO_3 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$. Lunge (*Chem. Ind.* **1881**, 345; *Z. angew. Chem.* **1890**, 597; *Chem. techn. Unters. Meth. 1*, 301, (1899). β) Durch Ueberführung in Nitrat mittels überschüssigem alkal. H_2O_2 und Rücktitration mit $KMnO_4$. Wilfahrt (*Landw. Vers.-St.* **29**, (1883) 439).

E. Stickstofftrioxyd, Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3.

Hasenbach (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 1; *Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] 2, (1871) 362; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **16**, (1871) 236; *J. B.* 1871, 237).
Peligot (*Ann.* **39**, (1841) 327).
Fritzsche (*J. prakt. Chem.* **19**, (1879) 179).
A. Geuther (*Ann.* **245**, (1888) 96).
A. Geuther u. Michaelis (*Ber.* **4**, (1871) 766).
G. Lunge (*Ber.* **11**, (1878) 1229, 1641; **12**, (1879) 357; **15**, (1882) 495; **18**, (1885) 1376, 1384; *Dingl. pol. J.* **233**, (1879) 63).
G. Lunge u. Porschnew (*Z. angew. Chem.* **7**, (1894) 209; *J. B.* 1894, 440).
Francesconi u. Sciacca (*Gaz. chim.* **34**, (1904) I, 447; *C.-B.* 1904, II, 397).
E. Luck (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 402; *C.-B.* 1870, 561).
Fl. Birhans (*Compt. rend.* **109**, (1889) 63; *J. B.* 1889, 402).
W. Ramsay (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 221; *J. B.* 1890, 483; *J. Chem. Soc.* (*London*) **57**, (1890) 590; *Chem. N.* **70**, (1894) 187).
W. Ramsay u. Cundall (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 672; *J. B.* 1885, 425).

I. *Bildung.* — Durch Vereinigung von NO mit O, von N_2O_4 mit NO. — Bei Einw. von HNO_3 bestimmter Konzentration auf As_2O_3 oder auf Stärke. — Beim Einleiten von NO in konz. HNO_3. — Beim Zutropfen von W. zu Bleikammerkristallen. — Nach

Thorpe u. Tutton (*J. Chem. Soc.* (*London*) **59**, (1891) 1019; *J. B.* **1891**, 437) bei der Oxydation von P_2O_3 mittels N_2O_4. — Nach D. Huizinga (*J. B.* 1867, 179) bei Einw. von CO_2 auf NH_4NO_2, was Gorup-Besanez (*Ann.* **161**, (1872) 232) bestreitet.

II. *Darstellung.* — 1. Man leitet überschüssiges NO mit Sauerstoff durch ein erhitztes Rohr und läßt die Gase dann durch eine stark gekühlte Vorlage streichen. Hasenbach (*J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 1; *Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] **2**, (1871) 362; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **16**, 236; *J. B.* 1871, 237). — Da N_2O_3 in gasförmigem Zustand nicht existiert (siehe unten) und sich folglich in der Hitze auch nicht bilden kann, so ist das Erwärmen des Rohres wohl überflüssig. — Fl. Birhans (*Compt. rend.* **109**, (1889) 63; *J. B.* **1889**, 402) ließ, um N_2O_3 frei von N_2O_4 zu erhalten, durch zwei verschiedene Röhren NO (6 bis 8 Vol.) und O (1 Vol.) in einen U-förmigen Rezipienten eintreten, der auf —54° abgekühlt war. Beide Gase wurden vorher sorgfältig getrocknet und gekühlt. Siehe auch Dulong (*Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 240). — Nach Francesconi u. N. Sciacca (*Gaz. chim.* **34**, (1904) I. 447; *C.-B.* **1904**, II. 397) liefern NO und Sauerstoff entweder beide in fl. Zustand, oder NO in flüssigem oder festem, O in gasförmigem, oder auch NO als Gas und Sauerstoff als Fl. bei jedem Mengenverhältnis (auch bei großem Sauerstoffüberschuß) stets N_2O_3. NO und O gasförmig ergeben bei Sauerstoffüberschuß N_2O_3, wenn sie bei Temperaturen unter 110° miteinander reagieren.

2. N_2O_4 wird nach Peligot (*Ann.* **39**, (1841) 327) durch Einleiten von NO teilweise in N_2O_3 verwandelt. — Nach N. v. Wittorff (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1905) 85) geht die Absorption von NO durch N_2O_4 zwischen —20° und —45° sehr rasch von statten. In ½ Stunde kann man 6 g der Fl. mit NO sättigen, wobei sich das Volumen um die Hälfte vergrößert. Die Absorption wird durch Temperaturerniedrigung auf —81° nicht vergrößert. Die entstehende dunkelblaue Fl. enthält 99.2 % N_2O_3 und ca. 0.8 % N_2O_4. — Beim Mischen von gasförmigem NO_2 und NO tritt selbst bei längerem Stehen keine Kontraktion ein, so daß eine ev. Rk., wenn überhaupt, nur sehr langsam vor sich geht. Ramsay u. Cundall (*J. Chem. Soc.* (*London*) 47, (1885) 672; *J. B.* **1885**, 425). — Hasenbach (*J. prakt. Chem.* [2] 4 (1871) 1) leitet ein Gemisch von NO_2 und NO durch ein erhitztes Rohr und kondensiert das N_2O_3 in einer Vorlage, welche durch eine Kältemischung abgekühlt ist. — Vgl. auch Francesconi u. N. Sciacca (*Gaz. chim.* **34**, (1904) I, 447); G. Lunge u. Porschnew (*Z. angew. Chem.* 7, (1894) 209; *J. B.* **1894**, 440).

3. Man läßt zu 92 Tln. N_2O_4, welches auf —20° abgekühlt ist, mit Hilfe eines Kapillarrohres 45 Tle. W. treten und erwärmt die beiden sich bildenden Schichten, bis der Kp. auf 25° gestiegen ist. Fritzsche (*J. prakt. Chem.* **19**, (1879) 179).

4. Nach Streiff (*Ber.* 5, (1872) 285 Korr.) entwickelt sich ein regelmäßiger Strom von N_2O_3 beim tropfenweisen Zufließenlassen von W. zu Bleikammerkristallen nach: $SO_2.OH.NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2$; $2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O$. Vgl. auch Rammelsberg (*Ber.* 5, (1872) 310).

5 a. Läßt man zu gepulvertem glasigen As_2O_3 durch einen Tropftrichter allmählich HNO_3 hinzufließen, so entsteht je nach der Konzentration der S. fast reines N_2O_3 oder N_2O_3 und NO oder N_2O_3 und N_2O_4. — HNO_3 (D 1.20) gibt fast nur NO; HNO_3 (D 1.25) gibt sehr viel NO, wenig N_2O_3; HNO_3 (D 1.30) gibt noch etwas NO, vorwiegend N_2O_3; HNO_3 (D 1.35) gibt fast kein NO; HNO_3 (D 1.40) gibt ein Gemenge von 100 Mol. N_2O_3 und 126 Mol. N_2O_4; HNO_3 (D 1.45) gibt 100 Mol. N_2O_3 auf 903 Mol. N_2O_4. G. Lunge (*Ber.* **11**, (1878) 1229, 1641). Vgl. Witt (*Ber.* **11**, (1878) 756); Nylander (*J. B.* 1866, 141); Hasenbach (J. *prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 1); A. Geuther (*Ann.* **245**, (1888) 96); E. Luck (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 402; *C.-B.* **1870**, 561). —

5 b) Bei Einw. von Salpeters. auf dicken Stärkebrei entsteht je nach der Konzentration der S. mehr oder weniger N_2O_3. HNO_3 (D 1.20) wirkt auf Stärke fast gar nicht ein; HNO_3 (D 1.33) gibt hauptsächlich N_2O_3 neben wenig NO; HNO_3 (D 1.40) gibt N_2O_3 (100 Mol.) und N_2O_4 (25 Mol.); HNO_3 (D 1.50) gibt auf 100 Mol. N_2O_3 60 Mol. N_2O_4. G. Lunge (*Ber.* **11**, (1878) 1229, 1641). Vgl. Witt (*Ber.* **11**, (1878) 756).

Nach Liebig (*Geiger's Handb.*, 5. Aufl., 219) erwärmt man 1 T. Stärkemehl mit 8 Tln. HNO_3 (D 1.25) und leitet das sich entwickelnde Gasgemenge zuerst durch ein $CaCl_2$-Rohr (1,2 m lang), dann durch ein auf —20° abgekühltes Rohr, in welchem sich das N_2O_3 verdichtet. — Peligot (*Ann.* **39**, (1841) 327) erhielt so, auch bei fraktionierter Dest., ein Gemenge von N_2O_3 und N_2O_4.

6. Nach D. HELBIG (*Gaz. chim.* **33**, (1903) I. 454) entsteht beim Durchleiten eines elektr. Stromes von 3000 bis 4000 Volt Spannung durch flüssige Luft N_2O_3 als himmelblaues Pulver. — S. auch A. NEUBURGER (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1843).

7. Aus konz. HNO_3, welche durch den Gebrauch in einer galvanischen Batterie blau geworden war, erhielt FRITZSCHE (*J. prakt. Chem.* **19**, (1879) 179) durch Erhitzen und Verdichten der entweichenden Gase in der Kältemischung ein dunkelgrünes Destillat, aus dem sich durch wiederholtes Rektifizieren bei möglichst niederer Temperatur rein indigblaues N_2O_3 isolieren ließ.

Zur *Reinigung* versetzt man flüssiges N_2O_3 nach starkem Abkühlen mit einigen Tropfen Eiswasser, bis die Fl. rein indigblau gefärbt ist, entfernt die oben schwimmende wss. Säure und rektifiziert wiederholt bei 5 bis 10°. E. LUCK (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 402).

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Tief dunkelblaue, bei —10° schön indigblaue Flüssigkeit, HASENBACH (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 1). Nach FRITZSCHE (*J. prakt. Chem.* **19**, (1879) 179) ist die flüssige Verb. bei Zimmerwärme gelbgrün und wird beim Erkalten wieder blau, jedoch vielleicht blasser als vor dem Erwärmen. — Nach R. H. GAINES (*Chem. N.* **48**, (1883) 97; *J. B.* **1883**, 307) verdichtet sich die Verb. bei 755 mm Druck und —14.4° zu einer tiefgrünen (nicht blauen) Flüssigkeit. Setzt man etwas W. hinzu, so wird sie blau (Salpetrigsäurehydrat?). Ggw. von Platinschwamm erzeugt keinen Unterschied im Eintritt der Kondensation. — Nach FL. BIRHANS (*Compt. rend.* **109**, (1889) 63; *J. B.* **1889**, 402) blaue Flüssigkeit; nach RAMSAY (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 221; *J. B.* **1890**, 483) blau bei tiefer Temperatur.

$D^{-8} = 1.4640$; $D^{-4} = 1.4555$; $D^{-1} = 1.4510$; $D^{\pm 0} = 1.4490$; $D^{+1} = 1.4485$; $D^{+2} = 1.4470$ (bestimmt mit WESTPHAL'scher Wage). A. GEUTHER (*Ann.* **245**, (1888) 96).

Kp. = 3.5° nach GEUTHER, = 2° nach HASENBACH (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 1).

Erstarrt nach FL. BIRHANS (*Compt. rend.* **109**, (1889) 63; *J. B.* **1889**, 402) erst bei der Temperatur der Mischung von Methylchlorid und festem Kohlendioxyd (—82°?). Nach W. RAMSAY (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 221) bei —90° noch nicht fest. — N_2O_3, das noch kleine Mengen N_2O_4 enthält, erstarrt bei —52° bis —54°. BIRHANS. — F. = —111° (thermoelektrisch bestimmt). D. HELBIG (*Atti Accad. dei Lincei* [5] **11**, (1902) II. 57; **12**, (1903) I. 166). —

Erstarrtes N_2O_3 erinnert, in flüssiger Luft suspendiert, an gefälltes $Cr(OH)_3$ und bildet nach der Entfernung aus der flüssigen Luft eine schwach bläuliche, amorphe, pulvrige Masse, D. HELBIG.

In gasförmigem Zustand scheint N_2O_3 nicht zu existieren, sondern beim Verdampfen in NO_2 und NO zu dissoziieren. Diese Ansicht äußerte zuerst E. LUCK (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 402; *J. B.* **1869**, 183), welcher fand, daß das Absorptionsspektrum von verdampftem N_2O_3 identisch ist mit demjenigen von NO_2. W. RAMSAY u. J. T. CUNDALL (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 187, 672) sprachen sich ebenfalls dahin aus, daß der gelbrote bis braune Dampf, welcher beim Verdunsten von N_2O_3 entsteht, ein Gemenge von NO_2 und NO sei; ebenso A. GEUTHER (*Ann.* **245**, (1888) 96) und WITT (*Ber.* **12**, (1879) 2188). — G. LUNGE (*Ber.* **11**, (1878) 1229; *Ber.* **12**, (1879) 357; *Dingl. pol. J.* **233**, (1879) 63; *Ber.* **15**, (1882) 495; *Ber.* **18**, (1885) 1376, 1384) war anfangs der Meinung, die Dissoziation sei keine vollständige, und N_2O_3 könnte selbst bei 150° noch in Dampfform bestehen. Später [G. LUNGE u. PORSCHNEW (*Z. angew. Chem.* **7**, (1894) 209; *J. B.* **1894**, 440)] gewann auch er die Ueberzeugung, daß N_2O_3 beim Ueber-

gang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand so gut wie vollständig in NO und NO_2 bzw. N_2O_4 dissoziiert sei. Vgl. dazu auch W. RAMSAY (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 221; *J. B.* **1890**, 483; *Chem. N.* **70**, (1894) 187). — Siehe auch DIXON u. PETERKIN (*J. Chem. Soc.* (*London*) **75**, (1899) 613).

Bildungswärme: $N_2 + O_3 = N_2O_3$ (Gas) — 22200 Kal.; $N_2 + O_3 = N_2O_3$ (gelöst) —8400 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 779; *J. B.* **1880**, 118). — Siehe auch THOMSEN (*Thermochem. Unters.* **2**, 199).

Molekulargewicht: Die Resultate, welche W. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* (*London*) **53**, (1888) 621), bei der Best. desselben nach der RAOULT'schen Methode mit Eisessig als Lösungsmittel erhielt, schwanken zwischen 80.9 und 92.7 (Theorie: 75.90), da die Verb. bei 16° schon dissoziiert.

Spektrum. — Ueber das *Absorptionsspektrum* siehe W. RAMSAY (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 221; *J. B.* **1890**, 483). Ueber das Spektrum der gasförmigen Substanz und seine Identität mit dem des NO_2 siehe BREWSTER (*Ann.* (*Pogg.*) **28**, (1833) 385); E. LUCK (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 402; *C.-B.* **1870**, 561).

IV. *Zersetzungen und chemisches Verhalten.* — 1) Ueber die Dissoziation beim Uebergang in den gasförmigen Zustand s. oben. — Nach W. RAMSAY (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 221) ist auch flüssiges N_2O_3 unbeständig und nur in Gegenwart seines Zersetzungspunktes N_2O_4 existenzfähig. Vgl. auch RAMSAY u. CUNDALL (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 187). — Nach G. LUNGE u. PORSCHNEW (*Z. angew. Chem.* **7**, (1894) 209) ist N_2O_3 nur unter —21° beständig und fängt oberhalb dieser Temp. noch im flüssigen Zustand an, zu dissoziieren. S. auch D. HELBIG (*Atti Accad. dei Lincei* [5] **11**, (1902) II. 57; **12**, (1903) I. 166). — Ueber die Zers. durch schwingende Bewegung: D. GERNEZ (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1549; *J. B.* **1878**, 21).

2) N_2O_3 wird durch Sauerstoff bei Abwesenheit von W. und Basen zu N_2O_4 oxydiert. — Nach G. LUNGE u. PORSCHNEW (*Z. angew. Chem.* **7**, (1894) 209) verwandeln sich die Dämpfe, die beim Verdunsten von N_2O_3 entstehen, mit Sauerstoff sogleich vollständig in Tetroxyd. Da die Gase aber nicht aus N_2O_3, sondern aus NO_2 (bzw. N_2O_4) und NO bestehen, handelt es sich streng genommen in diesem Falle nicht um Oxydation von N_2O_3. Siehe auch HASENBACH (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 1); G. LUNGE (*Ber.* **15**, (1882) 495); BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 367; *J. B.* **1878**, 221).

Nach FRANCESCONI u. N. SCIACCA (*Gaz. chim.* **34**, (1904) I, 447) reagiert N_2O_3 mit Sauerstoff nur bei Temperaturen über —100°.

Bei Ggw. von Wasser und Sauerstoff entsteht HNO_3. — Mit wenig W. vermengt entsteht HNO_3 unter Entw. von reinem NO. E. FRÉMY (*Compt. rend.* **70**, (1870) 61; *J. B.* **1870**, 272). — Ueber das Verhalten gegen viel W. siehe unter „Salpetrige Säure".

3) Bei Zusatz von N_2O_5 zu N_2O_3 verschwindet sofort die blaue Färbung der letzteren Verb. unter B. von N_2O_4. — W. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* (*London*) **57**, (1890) 590).

4) Wird N_2O_3 langsam in überschüssiges, stark gekühltes PCl_3 geleitet, so entsteht Pyrophosphorsäurechlorid ($P_2O_3Cl_4$), P_2O_5, $POCl_3$, sowie NOCl, N und wenig NO. Mit PBr_3 werden $POBr_3$ und P_2O_5 gebildet. GEUTHER u. MICHAELIS (*Ber.* **4**, (1871) 766).

5) In konz. H_2SO_4 löst sich N_2O_3 unter B. von Nitrosylschwefelsäure. LILJENSZTERN u. MARCHLEWSKI (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 288; *J. B.* **1894**, 442). — Ueber die Rolle, welche N_2O_3 bei der Schwefelsäuregewinnung (Bleikammerprozeß) spielt, siehe unter „Schwefelsäure".

Ueber die chemischen Rkk. der wss. Lsg. von N_2O_3 siehe unter „salpetrige Säure".

V. *Konstitution.* — Die für die Verb. N_2O_3 gewöhnlich angenommene Struktur ist O=N–O–N=O. GÜNSBERG (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **68**, (1873) 498; *J. B.* **1873**, 218) erklärt sich für die Konstitution $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!\!\gg\!N{-}N{=}O$.

F. Salpetrige Säure, HNO_2.

(Früher Untersalpetrige S. genannt.)

Chabrier (*Compt. rend.* **68**, (1869) 540; *J. B.* **1869**, 229; *Compt. rend.* **73**, (1871) 186, 249, 485, 1273; *C.-B.* **1871**, 486, 534, 583).
Schönbein (*J. B.* **1862**, 98; *J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 225; **70**, (1857) 129; **75**, (1858) 99; **88**, (1863) 460; **105**, (1868) 206; *Ann.* **126**, (1863) 1).
Reinsch (*J. prakt. Chem.* **28**, (1843) 399).
R. Weber (*Ann.* (*Pogg.*) **127**, (1866) 543).
N. W. Fischer (*Ann.* (*Pogg.*) **74**, (1848) 115; *J. B.* **1847** u. **1848**, 383).
Frémy (*Compt. rend.* **70**, (1870) 61; *C.-B.* **1870**, 108; *Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 408; *Ann.* **56**, (1845) 315; *Berzel. J. B.* **25**, 221; **26**, 94).
Berthelot (*Compt. rend.* **77**, (1873) 1448; **84**, (1877) 61; *J. B.* **1874**, 221; **1877**, 226).
E. Divers (*Ber.* **4**, (1871) 481; *J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 205; **24**, (1871) 85; *J. B.* **1885**, 363).
Péan de Saint-Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 383).
Marchlewski (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 88).
Hampe (*Ann.* **125**, (1863) 334).
R. Warington (*Chem. N.* **36**, (1877) 263; **44**, (1881) 217; *J. Chem. Soc.* (*London*) **45**, (1884) 637; **59**, (1891) 484; *Pharm. J. Trans.* [3] **12**, (1882) 644; *J. B.* **1877**, 228; **1881**, 1149; **1882**, 1250; **1884**, 1528; **1891**, 2695).
Raschig (*Ann.* **241**, (1887) 161, 252; *Dingl. pol. J.* **266**, (1887) 467, 524).
Baeyer u. Villiger (*Ber.* **34**, (1901) 755).
J. W. Brühl (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 577; *J. B.* **1898**, 125).
Günsberg (*Wien. Akad. Ber.* **68**, (1873) 498).

I. *Vorkommen.* — a) *In der Luft und den meteorischen Niederschlägen.* — Als Produkt vieler Oxydationsprozesse findet sich die salpetrige S. neben Salpeters. in Form von Nitriten, besonders von NH_4NO_2, in der Luft; im Regen-, Schneewasser. — Regenw. enthält im Liter 1.425 bis 1.71 mg salpetrige S. (berechnet als N_2O_3). Chabrier (*Compt. rend.* **68**, (1869) 540; *J. B.* **1869**, 229). Nach späteren Angaben Chabrier's (*Compt. rend.* **73**, (1871) 485; *C.-B.* **1871**, 583) enthält Regenwasser im Winter und Frühjahr hauptsächlich NH_4NO_2, im Sommer besonders NH_4NO_3, und zwar im Liter 0.7 bis 0.8 mg N_2O_3 gegen 0.01 bis 0.04 N_2O_5 im Winter und Frühjahr, 0.0 bis 0.35 mg N_2O_3 gegen 0.83 bis 2.76 mg N_2O_5 im Sommer. Nach Chabrier (*Compt. rend.* **73**, (1871) 1273) überwiegt ferner im Regenwasser die salpetrige S. bei ruhiger Luft, während bei Stürmen der Salpetersäuregehalt größer ist. 1 Liter Schneewasser enthielt 1.04 mg N_2O_3 gegen 3.4 mg N_2O_5; Wasser aus Bewässerungskanälen wies einen Gehalt auf von 0.16 bis 0.965 mg N_2O_3 gegen 3.4 mg N_2O_5, im Winter und Frühling gleichfalls die größte Menge salpetriger Säure. — Ueber das Vorkommen in der Luft siehe ferner: Goppelsröder (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 139 u. 383; *J. B.* **1871**, 205); Ilosvay de Ilosva (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **2**, (1889) 377, 666; *J. B.* **1889**, 349, 403).

b) *In den Ackererden.* — Die salpetrige S. häuft sich in denselben nicht wie die Salpeters. in den oberen Schichten an, sondern vermindert sich in ihnen; auch verschwindet sie beim Austrocknen. 1 kg Kulturboden enthielt 0.75 bis 4.52 mg N_2O_3. Chabrier (*Compt. rend.* **73**, (1871) 186 u. 249; *C.-B.* **1871**, 486, 534). — Auch Mauersalpeter, roher und gereinigter Chilisalpeter enthalten Nitrit. Chabrier (*Compt. rend.* **68**, (1869) 540).

c) *Im Tierkörper.* — Spuren von Nitriten finden sich im Speichel. Nach Musgrave (*Chem. N.* **46**, (1882) 217; *J. B.* **1882**, 1232) kommen auf 1000000 Teile menschl. Speichel 0.4 bis 2 Teile salpetrige S.; siehe auch R. Böttger (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 232); C. Wurster (*Ber.* **22**, (1889) 1901); P. Griess (*Ber.* **11**, (1878) 624). — Der Harn enthält Spuren von Nitraten und eine Substanz, welche beim Stehen die Umwandlung derselben in Nitrite bewirkt. Schönbein (*J. B.* **1862**, 98). Vgl. Goppelsröder (*Ann.* (*Pogg.*) **115**, (1862) 125). — NH_3 geht nach Bence Jones (*Ann.* **92**, (1854) 343, 90); *J. B.* **1850**, 582; *Ann.* **82**, (1852) 368; *J. B.* **1851**, 322; **1854**, 313) als salpetrige S. in den Harn über. S. dagegen Jaffé (*J. prakt. Chem.* **59**, (1853) 238; *J. B.* **1853**, 333). — Nach Vergiftungen mit Hydroxylamin findet sich im Blut salpetrige Säure. G. Bertoni u. C. Raimondi (*Gaz. chim.* **12**, (1882) 199; *J. B.* **1882**, 1221). — Nach H. Struve (*Petersb. Akad. Bull.* **15**, 325) enthält die ausgeatmete Luft NH_4NO_2.

d) *In den Pflanzen.* — Hut und Stiel von Boletus luridus, die frischen Blätter vieler Pflanzen, besonders von Leontodon taraxacum, geben, wenn sie mit W. zerquetscht werden, einen Saft, welcher Jodkaliumstärke sofort bläut. Diese Tatasche schrieb Schönbein früher (*J. prakt. Chem.* **88**, (1863) 460) der Ggw. von Nitriten zu; nach späteren Beobachtungen (*J. prakt. Chem.* **105**, (1868) 206) tritt die Blaufärbung nur ein, wenn die Pflanzenteile bei Ggw. von Sauerstoff zerstampft werden, und wird verursacht durch aktiven, mit einer

organischen Materie verbundenen Sauerstoff. Kleine Mengen Blausäure, Ferrosalze, Pyrogallussäure, Hämatoxilin und Brasilin berauben den Saft der Fähigkeit, Jod auszuscheiden, wodurch ebenfalls die Abwesenheit von Nitriten erwiesen ist. Falls aber ein Pflanzensaft, wie der von Spinacia oleracea, erst nach längerem Stehen die Eigenschaft erlangt, Jodkaliumstärke zu bläuen, nicht aber die Guajak-Tinktur zu färben, so sind ursprünglich Nitrate vorhanden, welche durch organische Materien (Fermente) in Nitrite übergehen. SCHÖNBEIN. — Ueber das Vorkommen in Pflanzensäften s. auch P. GENADIUS (*Americ. Chemist* **5**, (1874) 7; *J. B.* **1874**, 219).

Vgl. ferner diesen Band Seite 268 u. 269.

II. *Bildung der Nitrite.* A. *Durch rein chemische Prozesse.* — 1. Beim Zusammenbringen von N_2O_4 mit Basen entstehen Gemenge von Nitriten und Nitraten. — 2. Durch Reduktion von HNO_3 und von Nitraten. — Verdünnte HNO_3 wird in Ggw. von Platinmohr durch Wasserstoff reduziert unter B. von NH_4NO_2. ST. COOKE (*Chem. N.* **58**, (1888) 103; *J. B.* **1888**, 462). — Beim Auflösen von Ag, Hg, Cu und Bi in HNO_3 bilden sich neben den entsprechenden Nitraten auch Nitrite. Dagegen liefern Sn, Zn, Cd, Mg, Al, Pb, Fe und die Alkalimetalle außer Nitraten nur NH_3, ev. NH_2OH, aber keine Nitrite. E. DIVERS (*J. Chem. Soc.* (*London*) **43**, (1883) 443; *J. B.* **1883**, 303).

Nitrite entstehen vielfach beim Schmelzen von Nitraten in Ggw. oder unter Ausschluß reduzierender Mittel wie Wasserstoff, Kohle, Blei. N. W. FISCHER (*Ann.* (*Pogg.*) **74**, (1848) 115); HAMPE (*Ann.* **125**, (1863) 334). — Schmilzt man eine Mischung von Alkalinitrat mit BaS zusammen, so entsteht nach LE ROY (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1251) $BaSO_4$ und Alkalinitrit. — Alkalisulfit und Alkalinitrat zusammengeschmolzen liefert Nitrit und Sulfat. A. ÉTARD (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] 27, (1877) 434). — Nach F. GANTHER (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 25; *J. B.* **1895**, 2771) reduziert H_3PO_3 Alkalinitrate in konz. Lsg. quantitativ zu Nitriten.

In nachweisbaren Mengen entsteht salpetrige S. ferner beim Umrühren einer Nitratlösung mit einem Cadmiumstab, langsamer mit einem Zinkstab; beim Eintragen von K-, Na-, Pb-, Zn-Amalgam (nicht von Fe-, Al-, Sn-Amalgam) in eine Nitratlsg.; bei der Elektrolyse von Nitratlsgg. SCHÖNBEIN. — Beim Kochen einer wss. Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ mit metallischem Pb entsteht basisches Bleinitrit. — Nach G. ARTH (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1588) und nach E. DIVERS (*Compt. rend.* **101**, (1885) 847; *J. B.* **1885**, 411) löst die Fl., welche durch Einw. von NH_3 auf festes NH_4NO_3 entsteht (vgl. diesen Band S. 220), metallisches Zn und ebenso Fe langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. Die dabei entstehende feste M. enthält beträchtliche Mengen Nitrit. — Bei der Einw. von Cadmiumgranalien auf eine wss. Lsg. von NH_4NO_3 bildet sich nach H. MORIN (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1497; *J. B.* **1885**, 544) ein Doppelsalz von NH_4NO_2 mit $Cd(NO_2)_2$. — FLICK (*D. R.-P.* 117289; *C.-B.* **1901**, I. 286) nimmt zur Darst. von Nitriten an Stelle anderer Reduktionsmittel möglichst luftfreies SO_2, und bindet die entstehende H_2SO_4 durch Zusatz von CaO nach: $NaNO_3 + CaO + SO_2 = NaNO_2 + CaSO_4$. — Ueber die Herstellung von KNO_2 aus KNO_3 mittels Kaliumformiats s. Bd. II, 1 S. 29, von $NaNO_2$ aus $NaNO_3$ mittels CO bzw. Generator- oder Gichtgas, ebendort S. 303.

b) Durch Oxydation von N, NH_3 usw. — Werden Wasserstoff, Kohle, CO, Kohlenwasserstoffe, Alkohol, Leuchtgas, Wachs und viele andere organische Verbb. an der Luft verbrannt, so wird salpetrige S. bzw. NH_4NO_2 gebildet. BENCE JONES (*Phil. Trans.* **1851**, 2, 399; *J. B.* **1851**, 323); KOLBE (*Ann.* **119**, (1861) 176; *J. B.* **1861**, 154); A. W. HOFMANN (*Ber.* **3**, (1870) 363); BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **85**, (1862) 396; *J. B.* **1861**, 153); ZABELIN (*Ann.* **130**, (1864) 54; *J. B.* **1864**, 151); SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 225); O. LOEW (*Zeitschr. Chem.* [2] **6**, 65, 269; *C.-B.* **1870**, 113, 386); C. THAN (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 415; *C.-B.* **1870**, 385); BÖTTGER (*C.-B.* **1870**, 161); J. D. BOEKE (*Chem. N.* **22**, (1870) 57; *C.-B.* **1870**, 545); H. STRUVE (*Petersb. Akad. Bull.* **15**, 325; *C.-B.* **1871**, 209); PH. ZOELLER u. E. A. GRETE (*Ber.* **10**, (1877) 2145); LEEDS (*Americ. Chem. J.* **1884**, 3; *J. B.* **1884**, 36); ILOSVAY DE ILOSVA (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **2**, (1889) 351). — Nach L. T. WRIGHT (*Chem N.* **38**, (1878) 240; *J. B.* **1878**, 221; *J. Chem. Soc.* (*London*) **37**, (1880) 422) rührt die B. von salpetriger S. beim Verbrennen von Wasserstoff oder von Kohlenwasserstoffen vom NH_3-Gehalt der Luft her.

Schönbein (*J. prakt. Chem.* **88**, (1863) 460; **105**, (1868) 206) und Berthelot (*Compt. rend.* **84**, (1877) 61) beobachteten B. von NH_4NO_2 sowohl bei der raschen als auch bei der langsamen Verbrennung von P an der Luft. Vgl. Zabelin (*Ann.* **130**, (1864) 54); Meissner („*Ueber den Sauerstoff*", *Hannover* 1863; *J. B.* **1863**, 126).

Verdampft man W. bei Luftzutritt in einem erhitzten Tiegel und verdichtet den Dampf durch eine darüber gehaltene Flasche, so zeigt das so erhaltene Destillat Gehalt an NH_4NO_2. Ebenso das W., welches übergeht, wenn man in eine große erhitzte Destillierblase zeitweise kleine Mengen W. gießt. Schönbein (*Ann.* **124**, (1862) 1). — Carius (*Ann.* **174**, (1874) 311) konnte diese Beobachtung nicht bestätigen; dagegen stimmen Liebig und ferner Zabelin (*Ann.* **130**, (1864) 54) mit Schönbein überein. — Leitet man durch W. während der Dest. ammoniakfreie Luft, so wird nach Bohlig (*Ann.* **125**, (1863) 21) kein NH_4NO_2 gebildet, wohl aber beim Durchleiten gewöhnlicher Luft. — Nach Warington (*J. Chem. Soc.* (*London*) **39**, (1881) 229; *J. B.* **1881**, 182) entsteht beim Verdampfen von W. in geschlossenen Gefäßen keine salpetrige S., wohl aber beim Verdampfen in offenen Schalen. Vgl. auch P. Freda (*Ber.* **11**, (1878) 1285 Corresp.) — A. v. Loesecke (*Arch. Pharm.* [3] **14**, (1879) 54; *J. B.* **1879**, 216) gibt an, daß die beim Verdunsten von W. entstehende Menge NH_4NO_2 um so größer ist, je niedriger die Temperatur ist, bei welcher das Verdunsten erfolgt.

Nach Reichardt (*J. f. Landwirtsch.* **1878**, 2. Heft) bildet sich salpetrige S. beim Schütteln von W. mit Manganihydroxyd und $MgCO_3$, was Grete (*Ber.* **12**, (1879) 674; *Dingl. pol. J.* **234**, (1879) 431) nicht bestätigt. — Nach Bohema (*Chem. Ztg.* **27**, 148; *C.-B.* **1903**, I. 657) ist $Fe(OH)_3$ imstande, den elementaren Stickstoff in salpetrige Säure überzuführen. Sestini (*Landw. Vers. Stat.* **60**, (1904) 103; *C.-B.* **1904**, I. 1499) hält diese Beobachtung für nicht richtig. — S. Kappel (*Arch. Pharm.* [3] **24**, (1886) 897; *J. B.* **1886**, 327) gibt an, daß sich beim Ueberleiten von gereinigter und getrockneter Luft über Mg in Berührung mit KOH auch Nitrit bildet.

Berthelot (*Compt. rend.* **84**, (1877) 61; *J. B.* **1877**, 226) fand, daß Stickstoff und W., beide in ganz reinem Zustand verwendet, unter der Einwirkung eines mächtigen Ruhmkorff'schen Induktionsapparates auch NH_4NO_2 liefern. In gleicher Weise liefern nach Losanitsch u. Jovitschitsch (*Ber.* **30**, (1897) 135) dunkle elektrische Entladungen diese Verb. — Carius (*Ann.* **174**, (1874) 311) beobachtete die B. salpetriger S. durch direkte Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff in Ggw. eines Alkalihydroxyds.

Nach H. N. Warren (*Pharm. J. Trans.* **53**, (1894) 798; *J. B.* **1894**, 443) bildet sich NH_4NO_2, wenn man NH_3 und Luft über erwärmten, platinierten Asbest leitet. S. auch O. Loew (*Ber.* **23**, (1890) 1443); Wright (*Chem. N.* **38**, (1878) 240). — Ilosvay de Ilosva (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **2**, (1889) 347, 357, 388, 667, 734) beobachtete unter anderem B. von salpetriger S. beim Ueberleiten eines Luftstromes über Eisen, das bei 350° durch Wasserstoff reduziert wurde, wenn dasselbe auf 190 bis 250° erhitzt war.

Mit wss. NH_3 befeuchtetes Platinmohr bildet an der Luft NH_4NO_2; eine nicht ganz bis zum Glühen erhitzte Platinspirale bildet in ammoniakalischer Luft Nebel dieses Salzes. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 129; *J. B.* **1856**, 311). Hängt man die erhitzte Platinspirale über Ammoniakwasser von 20 % Gehalt auf und leitet Sauerstoff hinzu, so gerät das Platin in lebhaftes Glühen und füllt das Kochgefäß mit weißen Dämpfen von NH_4NO_2, dann mit intensiv roten von Stickstofftetroxyd; auch belegt sich das Glasrohr, durch welches der Sauerstoff eintritt, meistens mit einer dicken Kruste von NH_4NO_2. Kraut (*Ann.* **136**, (1865) 69).

Fein verteiltes reduziertes Cu oder Ni, stark glühender Eisendraht wirken auf ammoniakhaltige Luft wie Platin. Schönbein (*J. B.* **1856**, 311; **1861**, 167). Werden Kupferspäne bei Luftzutritt mit wss. NH_3 digeriert, so bildet sich Kupfernitrit-Ammoniak. Schönbein; Tuttle (*Ann.* **101**, (1857) 283; *J. B.* **1856**, 312); Peligot (*Compt. rend.* **47**, (1858) 1038; **53**, (1861) 209; *J. B.* **1858**, 200; **1863**, 166); Berthelot u. Péan de St. Gilles (*Bull. Soc.* (*Paris*) **5**, (1863) 491; *J. B.* **1863**, 273). — Zn und Fe wirken ebenso, aber schwächer. S. Kappel (*Arch. Pharm.* [3] **20**, (1882) 567; *J. B.* **1882**, 240). —

Beim Durchschlagen elektrischer Funken durch wss. NH_3 bei Luftzutritt wird NH_4NO_2 erzeugt. Schönbein. Ueber die Gewinnung von Nitriten

und Nitraten durch elektrolytische Oxydation von wss. NH_3 in Ggw. von $Cu(OH)_2$ siehe W. Traube u. A. Biltz (*Ber.* **39**, (1906) 166). — Nach F. Sestini (*Landw. Vers. Stat.* **60**, (1904) 103; *C.-B.* **1904**, I. 1499) kann $Fe(OH)_3$ Ammoniak in salpetrige S. überführen.

Wasserstoffsuperoxyd oxydiert wss. NH_3 zu NH_4NO_2. So wirkt auch $KMnO_4$ im Laufe einiger Stunden, schneller und unter Ausscheidung von Mangandioxydhydrat beim Schütteln in Ggw. von Platinmohr. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 99; *J. B.* **1858**, 56); Wöhler (*Ann.* **136**, (1865) 256); Weith u. Weber (*Ber.* **7**, (1874) 1745); H. Tamm (*Chem. N.* **25**, (1872) 26, 47; *J. B.* **1872**, 245); Hoppe-Seyler (*Ber.* **16**, (1883) 1947). Die Oxydation mit $KMnO_4$ erfolgt selbst bei Anwendung von konz. NH_3-Wasser sehr langsam, rascher bei Ggw. von Ameisensäure. Péan de Saint-Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 374; *J. B.* **1858**, 584). — Leitet man ein Gemisch von Sauerstoff und NH_3 bei 350 bis 550° über Bleisalze der Mangan-, Uebermangan- oder Dichromsäure, so werden Nitrite und Nitrate oder freie HNO_3 gebildet. Tessié du Motay (*Ber.* **4**, (1871) 891). — Nach E. Donath (*Monatsh. Chem.* **11**, (1890) 15) liefern zahlreiche stickstoffhaltige organische Substanzen bei energischer Oxydation mit $KMnO_4$ salpetrige Säure.

Nitrite bilden sich ferner beim Zusammenbringen von NO mit $^1/_4$ Vol. oder weniger O in Ggw. von KOH, Gay-Lussac; Emich (*Monatsh. Chem.* **13**, (1892) 90); Berthelot (*Compt. rend.* **77**, (1873) 1448; *J. B.* **1874**, 221); bei Einw. von NO auf erhitztes BaO_2, Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1429; *J. B.* **1892**, 589); aus NO und $HgNO_3$, Peligot (*Ann.* **39**, (1841) 327); beim Durchleiten von NO durch wss. H_2O_2, durch wss. Suspension von PbO_2 oder MnO_2, Schönbein (*J. prakt. Chem.* **88**, (1863) 460; **105**, (1868) 206), Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1429; *J. B.* **1892**, 589). — Aus Ag_2O und NO entsteht $AgNO_2$ und metallisches Silber, Schönbein.

B. *Durch biologische Prozesse.* — Salpetrige S. bzw. Nitrite treten auf bei der Fäulnis und Milchsäuregärung, Schlösing (*Compt. rend.* **66**, (1868) 237); B. E. Dietzel (*Ber.* **15**, (1882) 551). — Sie entstehen bei der Zers. von Albuminaten, Leim, Stärke, Milchzucker, Traubenzucker, Harn, Bierhefe, Schwämmen und Pilzen, Konserven; durch Blutkörperchen, gewisse Materien des Pflanzensamens und durch pathologische Produkte. Schönbein; Schür (*Pharm. Viertelj.* **18**, 502). — Die Bildung bei der Fäulnis organischer Substanzen ist jedenfalls auf die Wirkung von Mikroorganismen zurückzuführen, die zum Teil Stickstoffderivate zu Nitriten oxydieren, teilweise (wie Bazillus ramosus, Baz. violaceus, Baz. pestifer ect.) Nitrate zu Nitriten reduzieren. Siehe P. F. Frankland (*J. Chem. Soc.* (*London*) **53**, (1888) 373; *J. B.* **1888**, 2482); G. C. Frankland u. P. F. Frankland (*Z. angew. Chem.* **1889**, 408; *J. B.* **1889**, 2235); T. Leone (*Atti Accad. dei Lincei* (*Roma*) [4] **5**, (1889) b, 171).

Die Entstehung von Nitriten und Nitraten im Ackerboden schrieb man früher verschiedenen rein chemischen Vorgängen zu. So nahm Schönbein (*J. B.* **1862**, 96) an, es entstehe NH_4NO_2 im Boden durch direkte Verb. von atmosphärischem Stickstoff mit verdampfendem Wasser. S. W. Johnson (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **47**, (1869) 234; *J. B.* **1869**, 1088) suchte die Erklärung in der Oxydation des N durch Ozon, das sich bei der Verwesung organischer Substanzen bilden sollte. L. Carius (*Ann.* **174**, (1874) 31; *Ber.* **7**, (1874) 1481) erkälrte die B. der Nitrite und Nitrate unter anderem durch die Wirkung der elektrischen Entladungen in der Luft. Siehe auch A. Houzeau (*Compt. rend.* **68**, (1869) 821; *Zeitschr. Chem.* **1869**, 366; *J. B.* **1869**, 1088); F. A. Haarstick (*C.-B.* **1868**, 927). — Neuere Beobachtungen, zuerst solche von Th. Müntz u. A. Schlösing (*Compt. rend.* **84**, (1877) 301; **85**, (1877) 1018; *J. B.* **1877**, 227) haben dagegen ergeben, daß die Nitrifikation im Boden nur die Folge der Tätigkeit organisierter Fermente ist. Vgl. noch: R. Warington (*Chem. N.* **36**, (1877) 263; *J. B.* **1877**, 228; *Chem. N.* **44**, (1881) 217; *J. B.* **1881**, 1149; *Pharm. J. Trans.* [3] **12**, (1882) 644; *J. B.* **1882**, 1250; *J. Chem Soc.* (*London*) **45**, (1884) 637; *J. B.* **1884**, 1528; *J. Chem. Soc.* (*London*) **59**, (1891) 484; *J. B.* **1891**, 2695); F. H. Storer (*Chem. N.* **37**, (1878) 268; *J. B.* **1878**, 1022).

Nach J. E. Enklaar (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **8**, (1889) 327; *J. B.* **1889**, 2709) bildet sich die salpetrige S. im Gebrauchswasser durch Oxydation von NH_3 unter dem Einfluß von Mikroben, welche mit den nitrifizierenden Organismen des Bodens identisch zu sein scheinen.

Ueber die biologische Nitritbildung siehe auch Percy u. Frankland (*Ph. T. Roy. Soc.* **1890**, 107); Schlösing (*Compt. rend.* **66**, (1868) 237); Müntz (*Compt. rend.* **92**, (1881) 499); Winogradsky (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1013); Laurent (*An. Inst. Pasteur* **4**, 722). —

Ueber die *Darstellung der Nitrite* siehe bei den einzelnen Salzen. —

III. *Existenz der freien Säure.* — Die freie reine S. HNO_2 konnte bis jetzt nicht isoliert werden; versetzt man Nitrite mit einer Mineralsäure oder mit Essigsäure, so zersetzt sich die entstehende HNO_2 sogleich unter B. von HNO_3 und Entw. von NO. — Bringt man Salpetrigsäureanhydrid (N_2O_3) in W., so sinkt es nach HASENBACH darin unter und löst sich nach FRITZSCHE, falls das W. die Temperatur 0° hat, reichlich und ohne Zers. mit schwach blauer Farbe. Mit W., das wärmer als 0° ist, entwickelt N_2O_3 viel gasförmiges NO und es hinterbleibt wss. HNO_3: $3N_2O_3 + H_2O = 4NO + 2HNO_3$. MITSCHERLICH. — Versetzt man viel N_2O_3 mit wenig W., so wird unter Entweichen von NO wss. HNO_3 gebildet; mit viel W. entsteht ohne Zers. eine Lsg. von ziemlich großer Beständigkeit. FRÉMY (*Compt. rend.* **70**, (1870) 61; *C.-B.* **1870**, 108). — REINSCH (*J. prakt. Chem.* **28**, (1843) 399) nahm in der Lsg. von N_2O_3 in kaltem W. ein Hydrat HNO_2 an. Auch in der Lsg. von N_2O_4 in viel kaltem W. ist neben HNO_3 wahrscheinlich HNO_2 vorhanden. — MARCHLEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1835) 88) schloß aus dem Umstand, daß eine unter sorgfältigem Luftabschluß bereitete wss. Lsg. von N_2O_3 den elektrischen Strom leitet, auf die Existenz des Hydrates HNO_2. — J. W. BRÜHL (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 577; *J. B.* **1898**, 125) glaubt auf Grund spektrochemischer Unterss., daß die salpetrige Säure in Lsg. wahrscheinlich die Zus. $N(OH)_3$ hat. (S. auch diese Seite unten). — Nach VELEY (*Proc.R. S.* **52**, (1893) 27; *J. B.* **1892**, 589) entsteht HNO_2 beim Einleiten von NO in Salpetersäuremonohydrat.

IV. *Physikalische Eigenschaften.* — Die salpetrige S. ist, nach der Leitfähigkeit ihres Quecksilbersalzes zu schließen, in bezug auf ihre Stärke eine Säure von der Größenordnung der Essigsäure. H. LEY u. H. KISSEL (*Ber.* **32**, (1899) 1357). — Die Affinitätskonstante = 0.015, SCHÜMANN (*Ber.* **33**, (1900) 527; *C.-B.* **1900**, I, 709). — Die Dissoziationskonstante berechnet BLANCHARD (*Z. physik. Chem.* **41**, (1902) 681; *C.-B.* **1902**, II. 1030) zu 0.00040. —

Bildungswärme in wss. Lsg.: N_2,O_3, aq.: —6820 Kal.; 2NO,O, aq.: —36330; N,O_2,H, aq.: + 30770 Kal.; NO,O,H, aq.: + 52345 Kal. THOMSEN (*Ber.* **12**, (1879) 2062); ältere Mitteilung: THOMSEN (*Ber.* **5**, (1872) 181).

Die wss. Lsg. ist nur bei 0° einigermaßen beständig: S. oben. — Indifferente Pulver wie Sand, Gips und besonders Kohle beschleunigen die Zers. der wss. Lsg. wesentlich. FREMY (*Compt. rend.* **70**, (1870) 61; *C.-B.* **1870**, 108). Nach C. MONTEMARTINI (*Atti Akkad. dei Lincei* (*Roma*) [4] **6**, (1890) 263; *J. B.* **1890**, 65) verläuft der Zerfall in wss. Lsg. ($3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$) nach den Gesetzen der Rkk. erster Ordnung (OSTWALD, *Allgemeine Chemie*, 1. Aufl. II, 616). Die Ggw. von Luft wirkt nur in geringem Maße ein; dagegen hindert Anwesenheit von NO den Vorgang sehr merklich. Die Zers. der HNO_2 in wss. Lsg. ist somit eine wahre Dissoziationserscheinung und hängt als solche ab von der Tension des NO, welches zugegen ist. — Nach A. W. SSAPOSHNIKOW (*J. russ. phys. Ges.* **32**, (1900) 375; *C.-B.* **1900**, II, 708) läßt sich die Geschwindigkeitskonstante der Zers. nach der Formel (COHEN)

$$K = \frac{1}{C\infty T}\, l\, \frac{C_T(C_0 - C\infty)}{C_0(C_T - C\infty)}$$

ausdrücken, wobei T die Zeit, C_0 die Anfangskonzentration der HNO_2, C_T die Konzentration nach der Zeit T, $C\infty$ die Konzentration nach 300 Stunden und nach energischem Schütteln zu Ende des Versuches bedeutet.

V. *Chemisches Verhalten.* — Die salpetrige S. ist sowohl Reduktions- als auch Oxydationsmittel. — Reduzierend wirkt sie, indem sie in HNO_3 übergeht: auf Ozon und H_2O_2, ILOSVAY DE ILOSVA (*Ber.* **28**, (1895) 2031; *Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **2**, (1889) 351; *J. B.* **1889**, 170), auf letzteres besonders im direkten Sonnenlicht; auf PbO_2 und MnO_2, SCHÖNBEIN. Die tiefbraune

Lsg. von Ag_2O_2 in kalter HNO_3 wird entfärbt, Schönbein (*J. prakt. Chem.* **88**, (1863) 460; **105**, (1868) 206). $HClO_3$ wird zu chloriger Säure, Millon (*J. Pharm.* 29, 179), dann zu HCl, Toussaint (*Ann.* **137**, (1866) 114). Aus $HBrO_3$ scheidet sie unter Reduktion Br aus, HJO_3 wird dagegen auch in starker Konzentration in der Kälte nicht angegriffen. A. Schwicker (*Chem.-Ztg.* **1891**, 845). — Reduziert Uebermangans., Schönbein, Fremy (*Compt. rend.* **70**, (1870) 61; *J. B.* **1870**, 272); Osmiumsäure, Fremy; ferner Chromsäure. — Aus $AuCl_3$-Lsg. wird Au abgeschieden, Fremy.

Oxydierende Wirkung besitzt die S. gegenüber nascierendem Wasserstoff, indem NO, N_2O und N, in einigen Fällen auch NH_3 und NH_2OH entsteht. Aus H_2S scheidet sie Schwefel, aus HJ Jod aus. — N_2O wird zu NO, F. Raschig (*Ber.* **25**, (1887) 584, 1158; *Ann.* **241**, (1887) 161, 252). — Durch Einw. von $SnCl_2$ entsteht N_2O. Dumreicher (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **82**, (1880) 560; *J. B.* **1880**, 267).

In W. gelöste HNO_2 oxydiert SO_2 bei gewöhnlicher Temperatur zu H_2SO_4; wendet man die durch Zerlegung von Stickstofftetroxyd mit W. entstandene HNO_2 an, so bleibt die gleichzeitig vorhandene HNO_3 unverändert. R. Weber (*Ann* (*Pogg.*) **127**, (1866) 543). Dabei gibt die HNO_2, wenn viel W. zugegen ist, $^2/_3$ ihres Sauerstoffs ab und wird zu N_2O; bei Ggw. von weniger W. und beim Einleiten von SO_2 in die Lsg. von salpetriger S. in H_2SO_4 von 1.4 spez. Gew. wird NO gebildet. R. Weber; C. A. Winkler (*Zeitschr. Chem.* **1869**, 715). — In der Kälte erzeugt wss. HNO_2 mit SO_2 anfangs Schwefelstickstoffsäuren, in der Wärme außer N_2O und NO auch NH_3. Fremy (*Compt. rend.* **70**, (1870) 61; *J. B.* **1870**, 272). Claus (*Ann.* **158**, (1871) bezweifelt die B. von Schwefelstickstoffsäuren, Raschig (*Ann.* **241**, (1887) 161) bestätigt sie. — Ueber Rolle der salpetrigen Säure beim Bleikammerprozeß siehe unter „Darst. der Schwefelsäure".

Mit Harnstoff zerfällt HNO_2 in CO_2, Stickstoff und Wasser nach: $CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 4N + 2H_2O$. Millon (*Ann. Chim. Phys.* 8, (1843) 233). In der Kälte bei Ueberschuß von Harnstoff findet folgender Vorgang statt: $2CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = (NH_4)_2CO_3 + 4N + CO_2$. Wöhler u. Liebig (*Ann.* **26**, (1838) 261); A. Claus (*Ber.* **4**, (1871) 140); Ludwig u. Kromayer (*Arch. Pharm.* [2] **100**, (1859) 1; *J. B.* **1859**, 613). — Ueber weitere Umsetzungen s. unter Reaktionen S. 272.

VI. *Salze.* — Mit Basen bildet die salpetrige Säure salpetrigsaure Salze, Nitrite, (früher auch untersalpetersaure Salze genannt). — Dieselben sind teils farblos, teils gelb, zum größten Teil kristallisierbar. — Die Nitrite von K, Li, Ca, Mg, Mn sind zerfließlich; auch die anderen sind ll.; $AgNO_2$ ist swl. —

Die Alkalinitrite reagieren nach N. W. Fischer (*Ann.* (*Pogg.*) **74**, (1848) 115) neutral, nach H. Rose alkalisch. — Die Alkalinitrite schmelzen in der Wärme zu einer gelblichen Fl., die beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen zers. sie sich unter Entw. von N und O. $AgNO_2$ entwickelt dabei Stickstofftetroxyd nach Peligot, dagegen nach E. Divers (*Ber.* **4**, (1871) 282; *J. Chem. Soc.* (*London*) [2] **9**, (1871) 85) je nach den Umständen NO, NO und NO_2 oder nur NO_2, dabei zugleich $AgNO_3$ und zu Anfang des Erhitzens vielleicht auch Hyponitrit bildend. Beim Erhitzen im Wasserdampf entsteht Stickstofftetroxyd und Metall. Divers. — Mit brennbaren Körpern gemischt verpuffen die Nitrite in der Hitze. —

In wss. Lsg. findet bei längerem Kochen Zerfall in NO, Nitrat und Hydroxyd (ev. basisches Salz) statt nach $3KNO_2 + H_2O = KNO_3 + 2KOH + 2NO$. Berzelius. Setzt man zu einer neutralen Nitritlsg. ein Ammoniumsalz (Chlorid oder Sulfat) und kocht, so wird die salpetrige S. zersetzt,

indem das intermediär entstehende NH_4NO_2 in N und W. zerfällt. Unter Luftabschluß mit H_2SO_4 übergossen, entwickeln sie NO, während die Fl. Stickstofftetroxyd und HNO_3 enthält. GAY LUSSAC. Auch schwächere Säuren, wie Essigs., bewirken diese Zersetzung. Sind die S. sehr verdünnt, so kann die Entw. von NO vermieden werden. FELDHAUS. PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, (1859) 383). — Die wss. Lsg. der Nitrite absorbiert beim Kochen an der Luft Sauerstoff unter B. von Nitraten. BERZELIUS. — In höchst verdünnter Lsg. gehen die Nitrite langsam aber vollständig in Nitrate über. G. LUNGE (*Z. angew. Chem.* **1902**, 1).

Die Alkalinitrite werden durch H_2O_2 nur bei Ggw. von Platin oxydiert. K_2O_2, Na_2O_2, BaO_2 wirken nicht oxydierend, wohl aber Br, Cl, MnO_2 und langsam PbO_2. $KMnO_4$ oxydiert nur bei Zusatz von Säuren. SCHÖNBEIN. PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, (1859) 383). Nach anderen Angaben SCHÖNBEIN's (*J prakt. Chem.* 41, (1847) 227) wirkt H_2O_2 oxydierend, während MnO_2 und PbO_2 selbst die siedende wss. Lsg. von KNO_2 nicht verändern. — Aus $AuCl_3$ und $HgNO_3$ fällen Nitrite Metall. N. W. FISCHER (*Ann. Pogg.* **74**, (1848) 115; *J. B.* **1847** u. **1848**, 383). Aus Mangano- und Ferrosalzen fällen sie unter Entw. von NO Hydroxyde. FISCHER. Reduzierende Körper wie Zn, Zink-Eisen, Zinkplatin, Al, Aluminiumamalgam, verwandeln, in alkal. Lsg. einwirkend, alles Nitrit in NH_3. Natriumamalgam liefert auch Hyponitrit. E. DIVERS (*Ber.* **4**, (1871) 481; *Chem. N.* **23**, (1871) 206; *Proc. R. S.* **19**, (1871) 425). Siehe auch unter „Darst. der Hyponitrite", Seite 248. — Aeltere Literatur über die Einw. von Natriumamalgam: MAUMENÉ (*Compt. rend.* **70**, (1870) 147; *C.-B.* **1870**, 199); DE WILDE (*Bull. Soc.* (*Paris*) **6**, (1863) 403; *J. B.* **1863**, 673).

Bei der Elektrolyse werden Nitrite in wss. Lsg. reduziert. Bei Anwendung von Hg als negativer Pol entsteht nach ZORN (*Ber.* **12**, (1879) 1509) in beträchtlicher Menge Hyponitrit.

Setzt man zu einer verd. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$, die mit Essigs. angesäuert ist, Nitrit. so entsteht $K_3Fe(CN)_6$. SCHÄFFER (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **12**, (1851) 117; *Ann.* **80**, (1851) 357); vgl. DEVENTER (*Ber.* **26**, (1893) 589); DEVENTER u. JÜRGENS (*Ber.* **26**, (1893) 932). Vgl. auch S. 272.

Durch Vermischen von Nitriten und Sulfiten in alkal. und in neutraler Lsg., ferner durch Einw. von SO_2 auf Nitritlsg., entstehen Salze verschiedener schwefel- und stickstoffhaltiger Säuren. Siehe darüber FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 408; *Ann.* **56**, (1845) 315; *Berzel. J. B.* **25**, 221; **26**, 94); CLAUS (*Ann.* **152**, (1869) 351); **158**, (1871) 52, 194); CLAUS u. KOCH (*Ann.* **152**, (1869) 336); F. RASCHIG (*Ber.* **20**, (1887) 584, 1158; *Ann.* **241**, (1887) 161, 252); E. DIVERS u. T. HAGA (*J. Chem. Soc.* (*London*) **51**, (1887) 659: *Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 70; *J. B.* **1887**, 419). Vgl. ferner bei den einzelnen Metallen. — Ueber die Einw. von KNO_2 auf Thioschwefels. und hydroschweflige S. siehe A. LIDOW (*J. russ. phys. Ges.* **1884**, 751; *Ber.* **18**, (1885) 100 Ref.).

Die Alkalinitrite bilden mit den Nitriten des Pb, Co, Ni, Ag und Pd Doppelsalze. FISCHER. Auch sind zahlreiche Doppelsalze bekannt von NH_4NO_2, KNO_2, $Ba(NO)_2$, $AgNO_2$ einerseits und den Nitriten von Ba, Zn, Cd, Pb, Cu, Hg^{II} und den Platinmetallen andererseits. Ferner kennt man kristallisierende Tripelsalze von KNO_2 mit $Ba(NO_2)_2$, $Sr(NO_2)_2$ oder $Ca(NO_2)_2$ und mit $Ni(NO_2)_2$ oder $Co(NO_2)_2$. — C. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 419; *J. B.* **1897**, 561) stellte Tripelsalze her vom Typus Cu.Pb.$(NH_4)_2(NO_2)_6$.

VII. *Konstitution.* — Der salpetrigen S. wird ziemlich allgemein die Struktur

O=N-OH zugeschrieben. — R. Günsberg (*Wien. Akad. Ber.* **68**, (1873) 498) formuliert $\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!\!>\!N-H$. — E. Divers (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, 1885) 205; *J. B.* **1885**, 363) und Richter (*Ber.* **4**, (1871) 467) sprechen die Ansicht aus, daß in den Nitriten das Metall direkt mit dem Stickstoff verbunden ist. — V. Meyer (*Ann.* **171**, (1874) 1) machte die Beobachtung, daß bei der Einw. von Jodalkylen auf Silbernitrit nebeneinander Salpetrigsäureester, ON.OR, und Nitroverbb., $O_2N.R$, entstehen. Die B. beider Prodd. läßt auf Desmotropie bei den Nitriten schließen. — Nach J. W. Brühl (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 577; *J. B.* **1898**, 125) machen die spektrochemischen Eigenschaften der salpetrigen S. wahrscheinlich, daß dieselbe in wss. Lsg. die Zusammensetzung $N(OH)_3$ besitzt. — A. v. Baeyer u. V. Villiger (*Ber.* **34**, (1901) 755; *C.-B.* **1901**, I, 880) nehmen an, daß die Verb. HNO_2 Wasser oder Derivate des W. addieren kann unter B. eines Hydrates, das in seiner Zus. der phosphorigen Säure entspricht, und daß dieses Hydrat H_2O abspalten kann unter Rückbildung der Verb. HNO_2, nach $N\!\!\begin{smallmatrix}\lessdot O\\ \lessdot OH\end{smallmatrix} + H_2O \rightleftarrows N\!\!\begin{smallmatrix}\!\!\swarrow O\\ -OH\\ \searrow OH\\ \searrow H\end{smallmatrix}$.

VIII. *Analytisches.* — Nachweis der salpetrigen S. und ihrer Salze, insbesondere auch Auffindung sehr geringer, in der Natur vorkommender Mengen:

1. *Kaliumjodid und andere Jodide.* — Salpetrige S. scheidet aus löslichen Jodmetallen Jod aus, das durch Ausschütteln mit CS_2, CCl_3H etc., bei sehr geringen Mengen noch an der Bläuung von Stärkelsg. erkannt wird. Zusatz von H_2SO_4 macht die Rk. empfindlicher. Schönbein (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 13, 319); D. Price (*Chem. Soc. Qu. J.* **4**, (1851) 151; *J. B.* **1851**, 626). — Nitrite geben die Rk. erst nach Zusatz von Säure. Anfangs erteilt HNO_2 den Jodiden (und Bromiden) alkal. Reaktion. Cloez; Fremy. Siehe auch Kämmerer (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 377); Plugge (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 130); F. Fischer (*Dingl. pol. J.* **212**, (1874) 404); C. Aeby (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 378); Bömer (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm.* **1898**, 401); R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 427); Hager (*C.-B.* **1883**, 650); R. Böttger (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 232); Ch. Ekin (*Pharm. J. Trans.* [3] **12**, (1881) 286; *J. B.* **1881**, 1162); A. R. Leeds (*Chem. N.* **40**, (1879) 38; *Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 535); F. Musset (*C.-B.* **1889**, I. 548); A. D. Tschirikow (*Russ. Zeitschr. Pharm.* **1891**, 802; *J. B.* **1891**, 2398); J. König (*Chem.-Ztg.* **21**, (1897) 599). — Nitrate geben dieselbe Rk. erst nach gelinder Reduktion z. B. mit Cd oder mit Zinkamalgam. Schönbein (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 13, 319).

2. *Ferrosulfat.* — Nitrite färben die Lsg. von $FeSO_4$ schwach, nach Zusatz von Essigsäure aber stark braun. Ernst (*Zeitschr. Chem.* **1860**, 19; *J. B.* **1860**, 631).

3) *Cuprochlorid.* — Die Lsg. von CuCl in rauchender HCl färbt sich schön indigoblau; beim Erhitzen oder beim Zusatz von Alkalien verschwindet die Färbung. Lenssen (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 50; *J. B.* **1861**, 153; *N. Repert. Pharm.* **20**, 621; *C.-B.* **1871**, 759); Kalle u. Prickharts (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 24; *J. B.* **1861**, 305). — In konz. H_2SO_4, die salpetrige S. enthält, geben reduziertes Cu, sowie Cu_2O und Cuprosalze eine intensive Purpurfarbe, die nach einiger Zeit von selbst, beim Erwärmen oder Zusatz von W. sofort verschwindet. Sabatier (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1417; *Ber.* **29**, (1896) 597 Ref.).

4. *Kaliumpermanganat.* — Die schwefelsaure Lsg. dieser Verb. wird entfärbt. Kubel (*J. prakt. Chem.* **102**, (1867) 229).

5. *Ferrocyankalium.* — Man tropft $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. ein, solange keine Färbung auftritt, dann wenig Essigsäure; eintretende Gelbfärbung zeigt Ggw. von Nitrit an. Schäffer (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **12**, (1851) 117; *J. B.* **1851**, 625); Deventer (*Ber.* **26**, (1893) 589, 958); Deventer u. Jürgens (*Ber.* **26**, (1893) 932). — Man vermischt mit einigen Tropfen $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. und etwas HCl, erwärmt auf 70 bis 80°, neutralisiert nach dem Abkühlen mit Alkalikarbonat und setzt ein bis zwei Tropfen Alkalisulfid hinzu. Es tritt durch B. von Nitroprussiden violette Färbung auf. E. W. Davy (*Phil. Mag.* [4] **5**, (1853) 330); *Ann.* **88**, (1853) 384). — Nach Chatard (*Chem. N.* **24**, (1871) 225; *J. B.* **1871**, 891) kocht man mit $K_4Fe(CN)_6$ und Essigs., läßt erkalten und gibt Ammoniumsulfid zu. Es tritt Blaufärbung ein.

6. *Kaliumcyanid und Kobaltochlorid.* — Nitrite, mit KCN, $CoCl_2$ und wenig Essigs. vermischt, geben durch B. von Nitrocyankobaltkalium der Lsg. eine schöne rosaorange Färbung. C. D. Braun (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 467; *J. B.* **1865**, 702).

7. *Anilin.* — Nitrite entwickeln beim Vermischen mit konz. wss. Anilinsulfat Geruch nach Phenol, selbst bei großer Verdünnung; Nitrate färben nur gelb. Chatard (*C.-B.* **1871**, 426; *Chem. N.* **24**, (1871) 225). — Nach Denigès (*Chem. N.* **73**, (1896) 27; *Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 310; *J. B.* **1897**, 556) löst man 2 ccm Anilin in 40 ccm Eisessig und verdünnt mit W. auf 100 ccm. 5 ccm dieser Lsg. werden mit der Untersuchungsflüssigkeit gekocht. Auftreten von Gelbfärbung zeigt Ggw. eines Nitrits an.

8. *Pyrogallussäure.* — Die wss. Pyrogallussäure wird durch salpetrige S., durch Nitrite nach Zusatz von Säuren, rasch gebräunt. SCHÖNBEIN (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 319; *J. B.* **1862**, 579). Vgl. M. ROSENFELD (*Z. anal. Chem.* **29**, (1890) 661; *J. B.* **1890**, 2402).

9. *Diamidobenzoesäure.* — Die wss. Lsg. der schwefelsauren Diamidobenzoesäure wird durch salpetrige S. gelb bis tief orangerot gefärbt und scheidet bei mehr salpetriger S. einen braunroten, amorphen Nd. ab. P. GRIESS (*Ann.* **154**, (1870) 333).

10. *m-Phenylendiamin.* — Wird in wss. Lsg. von sehr verdünnten Salpetrigsäurelsgg. intensiv gelb gefärbt. P. GRIESS (*Ber.* **11**, (1878) 624; **12**, (1879) 426). — Man löst 5 g in 1 l W. und versetzt mit wenig H_2SO_4 oder Essigs.; Ferrisalze beeinträchtigen durch Gelbfärbung die Rk.; Ggw. organischer Substanzen verhindert die Rk. nicht. PREUSSE u. TIEMANN (*Ber.* **11**, (1878) 627). — Salpetrige S. bewirkt im Gegensatz zu Ozon die Färbung auch in alkal. Flüssigkeit. ERLWEIN u. WEYL (*Ber.* **31**, (1898) 3158). Siehe auch LEEDS (*Chem. N.* **40**, (1879) 38, 61; *Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 535); C. WURSTER (*J. B.* **1886**. 3206); F. MUSSET (*J. B.* **1889**, 2350; *C.-B.* **1889**, I. 548); B. PROSKAUER (*C.-B.* **1889**, I. 705; *J. B.* **1889**, 2350); G. DENIGÈS (*Chem. N.* **73**, (1896) 27; *Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 310). — 1-, 3-Toluylendiamin wirkt ganz ähnlich. P. GRIESS (*Ber.* **11**, (1878) 624).

11. *Diphenylamin.* — Die Auflösung von ganz wenig Diphenylamin in reiner konz. H_2SO_4 (ca. 0.1 g im Liter) wird von Nitritlsg. gebläut. E. KOPP (*Ber.* **5**, (1872) 284 Korresp.)

12. *Sulfanilsäure und Naphtylamin.* — Bei sukzessivem Zusatz von je einem Tropfen wss. Sulfanilsäure, HCl und chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin zur schwach sauren Lsg. eines Nitrites entsteht noch bei sehr starker Verdünnung tiefe Rotfärbung durch B. von Azobenzolnaphtylaminsulfosäure. A. SCHWARZ (*Monit. sc.* [3] **15**, (1885) 997; *J. B.* **1885**, 1896); R. WARINGTON (*Chem. N.* **51**, (1885) 39; *J. B.* **1885**, 1908); P. GRIESS (*Ber.* **12**, (1879) 426); GILL u. RICHARDSON (*Americ. Chem. J.* **18**, 21; *Ber.* **29**, (1896) 1012 Ref.); L. ZAMBELLI (*Monit sc.* [4] **10**, (1896) 351; *J. B.* **1896**, 2094). — H. ERDMANN (*Ber.* **33**, (1900) 210; *Z. angew. Chem.* **1900**, 33) setzt an Stelle des Naphtylamins 1-Amino-8-naphtol-4,6-disulfosäure als saures Alkalisalz gemischt mit Na_2SO_4 zu, wodurch leuchtende Bordeauxrotfärbungen entstehen. — MENNICKE (*Z. angew. Chem.* **1900**, 235, 711) benützt an Stelle der Sulfanilsäure p-Amidobenzoesäure. — Verwendet man statt Sulfanilsäure Naphtionsäure und kuppelt das durch salpetrige S. daraus entstehende Diazoniumsalz mit β-Naphtol oder mit Naphtionsäure, so tritt besonders in ammoniakalischer Fl. intensiv rosenrote Färbung auf. RIEGLER (*Pharm. Centralhalle* **38**, 233; *Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 677).

13. *Fuchsin.* — Fuchsin in essigs. Lsg. wird durch Spuren von salpetriger S. violett, dann blau, grün und schließlich gelb gefärbt; Wasserzusatz stellt dann die ursprüngliche Färbung wieder her. A. JORISSEN (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 210); VOGEL (*J. B.* **1877**, 1084).

Ferner wurden als Reagenzien vorgeschlagen und besprochen: *Indigolsg.* LIEBIG (*Schweigg. J.* **49**, 257); SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **92**, (1864) 151); TROMMSDORFF (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 157; *J. B.* **1870**, 930); H. STRUVE (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 25; *J. B.* **1872**, 892). — *Indol.* O. BUJWID (*Chem.-Ztg.* **18**, (1894) 364; *J. B.* 2449); SPIEGEL (*Chem.-Ztg.* **17**, (1893) 1563). — *Brucin.* P. PICHARD (*Compt. rend.* **123**, (1896) 590; *J. B.* **1896**, 222); L. W. WINKLER (*Chem.-Ztg.* **23**, (1899) 454; *C.-B.* **1899**, II. 142); P. WALDEN (*Ber.* **20**, (1887) 740); G. LUNGE (*Z. angew. Chem.* **15**, 241; *C.-B.* **1902**, I. 1076). — *p-Amidobenzolazodimethylanilin.* R. MELDOLA (*Ber.* **17**, (1884) 256). — *Phenol.* PLUGGE (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 130). — *Ammoniakalische Kochenilletinktur.* SCHÖNBEIN ((*J. prakt. Chem.* **92**, (1864) 151). — *Guajaktinktur.* SCHÖNBEIN. — *Guajakollösung.* SPIEGEL (*Ber.* **33**, (1900) 639). — *Antipyrin.* M. C. SCHUYTEN (*Chem.-Ztg.* **20**, (1896) 722; *J. B.* **1896**, 2093). — *Resorcin.* BARBET u. JANDRIER (*J. B.* **1897**, 561); G. DENIGÈS (*Chem. N.* **73**, (1896) 27; *Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 310; *J. B.* **1897**, 556). — *Diphenyl-o-toluidin.* HAÜSSERMANN u. BAUER (*Ber.* **31**, (1898) 2987). —

Ueber die Erkennung der salpetrigen S. und der Salpeters. nebeneinander siehe im Abschnitt „Analyse der Salpers.". —

Quantitative Bestimmung. — Zur quantitativen Bestimmung können, die Fällungsmethode mittels „Nitron" nach M. BUSCH (*Ber.* **38**, (1905) 861) ausgenommen, die meisten Verfahren angewendet werden, welche zur Bestimmung der Salpetersäure dienen (s. dort.). DE KONINCK (*Lehrbuch der qual. u. quant. chem. Analyse* 1904, II. 515) empfiehlt von diesen besonders das Nitrometerverfahren.

Spezielle, zur Best. der HNO_3 nicht anwendbare Methoden, sind außerdem: a) *Gravimetrische.* — Nach dem Vorschlag von SCHWARZ (*Ann.* **70**, (1849) 56) läßt man die salpetrige S. in einem FRESENIUS-WILL'schen Apparat („Neue Verfahrungsweise zur Prüfung der Pottasche etc." Heidelberg 1843) auf Harnstoff einwirken und bestimmt den Gewichtsverlust, der durch das Entweichen des CO_2 und N entsteht. — PÉLIGOT gründete ein Verfahren auf die Best. des nach der Rk.: $HNO_2 + PbO_2 + HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$ in Lsg. gegangenen Bleis. Beide Methoden geben nach DE KONINCK (a. a. O. Seite 516) unbefriedigende Resultate.

b) *Titrimetrische.* — $KMnO_4$-Lsg. wirkt auf salpetrige S. folgendermaßen ein: $4KMnO_4 + 10HNO_2 + 6H_2SO_4 = 10HNO_3 + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 6H_2O$. Um einen Zerfall der durch

H_2SO_4 aus dem Nitrit in Freiheit gesetzten salpetrigen S. zu verhüten, arbeitet man in sehr verd. Lsg. (mindestens 5000 Teile W. auf 1 Teil HNO_2), oder besser: man läßt die Nitritlsg. zur $KMnO_4$-Lsg., welche angesäuert und auf 30 bis 40° erwärmt wurde, zufließen. PÉAN DE SAINT-GILLES (*Compt. rend.* **46**, (1858) 624); FRESENIUS (*Quant. Anal.*, 6. Aufl. I. 390); LUNGE (*Ber.* **10**, (1877) 1075; *Z. angew. Chem.* **1891**, 629); FELDHAUS (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 426); KINNICUT u. NEF (*Americ. Chem. J.* **5**, (1883) 388; *J. B.* **1883**, 1539); KUBEL (*J. prakt. Chem.* **102**, (1867) 229); F. FISCHER (*Dingl. pol. J.* **212**, (1874) 404); REITMAIR u. STUTZER (*Z. angew. Chem.* **1891**, 666); E. DAVIS (*Ber.* **5**, (1872) 284 Korresp.); G. A. ATKINSON (*Pharm. J. Trans.* [3] **16**, (1886) 809; *J. B.* **1886**, 1916).

Nach DE KONINCK läßt sich die salpetrige S. bestimmen durch Oxydation mit K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$ unter Zusatz von verd. HCl oder H_2SO_4 und Titration des Ueberschusses von Chromsäure.

L. W. WINKLER (*Chem.-Ztg.* **23**, (1899) 454) bestimmt die Menge Jod, welche nach der Rk. $2HNO_2 + 2HJ = 2NO + 2H_2O + J_2$ unter Fernhalten der Luft (durch CO_2) aus KJ in salzsaurer Lsg. ausgeschieden wird. S. auch H. LEGLER (*Pharm. Centr.-H.* **46**, 181; *C.-B.* **1905**, I. 1048). — J. GROSSMANN (*Chem.-Ztg.* **16**, (1892) 818) benützt den Umstand, daß nach $3NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + NaNO_3 + 2NO + H_2O$ ein Mol. H_2SO_4 durch 3 Mol. Nitrit neutralisiert wird. Er kocht die Nitritlsg. mit Normal-H_2SO_4, die auf reines Nitrit eingestellt ist und titriert mit Na_2CO_3 zurück.

B. GRÜTZNER (*Arch. Pharm.* **235** (1897) 241; *J- B.* **1897**, 557) setzt die Nitritlsg. zu einer verd. Lsg. von $KClO_3$ und $AgNO_3$ und säuert mit HNO_3 an; nach $3HNO_2 + HClO_3 = 3HNO_3 + HCl$ fällt AgCl aus; der Ueberschuß an $AgNO_3$ wird mit NaCl oder nach der VOLHARD'schen Methode zurücktitriert.

Auf Grund der quantitativen B. von Diazobenzol läßt sich die salpetrige S. bei guter Kühlung mit Hilfe einer verd. chlorwasserstoffsauren Lsg. von reinem Anilin unter Benützung von Jodstärke als Indikator titrieren. R. MELDOLA (*J. Chem. Soc.* (*London*) **45**, (1884) 106; *J. B.* **1884**, 823); G. GREEN u. S. RIDEAL (*Chem. N.* **49**, (1884) 173); GREEN u. EVERSHED (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, (1886) 633; *J. B.* **1886**, 1916); VIGNON u. BAY (*Compt. rend.* **135**, (1902) 507; *C.-B.* **1902**, II. 1095).

c) *Gasvolumetrische.* — Man verfährt wie bei der HNO_3-Best. nach dem SCHLÖSING-schen Verfahren (s. dort), verwendet aber neutrale oder essigsaure Ferrosalzlsg. PICCINI (*Gaz. chim.* **11**, (1881) 267; *J. B.* **1881**, 1168); PELLET (*Ann. chim. anal. appl.* **5**, (1900) 361; *C.-B.* **1900**, II. 1089); DE KONINCK (*Bull. Assoc. belge des chim.* **13**, (1899) 492; *Bull. de l'Assoc. des Elèves des Écoles spéciales de Liège* [N. F.] **2**, (1900) 277); GREITHERR (*C.-B.* **1887**, 284); A. W. BLYTH (*Chem. N.* **79**, (1899) 102). — DEVENTER (*Ber.* **26**, (1893) 589, 958) verwendet $K_4Fe(CN)_6$. —

Man bestimmt die durch Kochen mit Ammoniumsalz aus Nitriten in neutraler Lsg. oder durch Kochen mit Harnstoff in angesäuerter Lsg. frei werdende Menge Stickstoff. F. GANTHER (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 31); J. GUILHAT (*J. pharm. chim.* [6] **12**, (1900) 9); A. LONGI (*Gaz. chim.* **13**, (1883) 469; *J. B.* **1883**, 1538); A. VIVIER (*Compt. rend.* **106**, (1888) 138).

W. KAHLMANN (*Dingl. pol. J.* **271**, (1889) 47; *J. B.* **1889**, 2344) und J. MEISENHEIMER u. F. HEIM (*Ber.* **38**, (1906) 3834) bestimmen die Menge NO, welche nach der Gleichung $HNO_2 + HJ = NO + J + H_2O$ entsteht. S. auch ORLOFF (*C.-B.* **1899**, I. 805).

E. RIEGLER (*Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 665; *J. B.* **1897**, 558) oxydiert die salpetrige S. durch Zusatz einer bekannten Menge von 1 bis 1.2 %iger wss. H_2O_2 nach $HNO_2 + H_2O_2 = HNO_3 + H_2O$, zers. den Ueberschuß an H_2O_2 mittels Ag_2O oder $KMnO_4$ (in schwefels. Lsg.) und mißt den entwickelten Sauerstoff.

d) *Kolorimetrisch.* — Zur kolorimetrischen Best. geringer Mengen salpetriger S. (z. B. in natürlichen Wässern) wurden die meisten der zum qualitativen Nachweis der Verb. dienenden Reagenzien vorgeschlagen.

Ueber die Bestimmungsmethoden der salpetrigen S. neben HNO_3 siehe unter „Analyse der HNO_3".

IX. *Salpetrigsaures Ammonium, Ammoniumnitrit.* NH_4NO_2.

SCHÖNBEIN (*Ann.* **124**, (1862) 1; *J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 129; **75**, (1858) 99; *J. B.* **1856**, 311; **1858**, 56; **1862**. 94); BERZELIUS (*Gilb. Ann.* **40**, (1812) 206); BOHLIG (*Ann.* **125**, (1863) 25); BERTHELOT (*Bull. Soc.* (*Paris*) [5] **21**, (1874) 55; *J. B.* **1874**, 218; *Compt. rend.* **90**, (1880) 779); WARRINGTON (*J. Chem. Soc.* (*London*) **45**, (1884) 637); K. ARNDT (*Z. physik. Chem.* **39**, (1902) 64); V. H. VELEY (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 142; *J. Chem. Soc.* (*London*) **83**, (1903) 736). —

A. *Vorkommen und Bildung.* — Ueber das Vorkommen in der Natur s. unter „salpetrige S." S. 265. Entsteht beim Verbrennen vieler Körper an der Luft. Die B. beim Verbrennen von H wurde zuerst von SCHÖNBEIN (*Ann.* **124**, (1862) 1; *J. B.* **1862**, 94) beobachtet, von BOHLIG (*Ann.* **125**, (1863) 21) bezweifelt. CARIUS (*Ber.* **7** (1874) 1481) und WEITH u. WEBER (*Ber.* **7**, (1874) 1745) treten der Behauptung

SCHÖNBEIN's entgegen. Dagegen bildet sich nach ZÖLLER u. GRETE (*Ber.* **10**, (1877) 2145) NH_4NO_2 auch bei Verwendung von reinem H und reiner Luft in geringem Maße. Auch A. R. LEEDS (*Amer. Chem. J.* **1884**, 3; *J. B.* **1884**, 36); ILOSVAY DE ILOSVA (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] 2, 360; *J. B.* **1889**, 349); Th. SAUSSURE gelangten zum Resultate SCHÖNBEIN's. — Bildet sich auch beim Verbrennen von anderen Körpern an der Luft, so von A., Kohlen, Wachs, Leuchtgas, BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 85, (1862) 396); *J. B.* **1861**, 153); von Kohlenwasserstoffen, WRIGTH (*Chem. N.* 38, (1878) 240); *J. B.* 1878, 221); von CO, NH_3 etc., ILOSVAY DE ILOSVA (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] 2, 360, 734; *J. B.* **1889**, 349); vgl. ferner STRUVE (*N. Petersb. Akad. Bull.* **15**, 329; *J. B.* **1870**, 199, 209); BENCE JONES (*Phil. Trans.* **1851**, II. 399); C. THAN (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 145); *J. D.* BOEKE (*Chem. N.* 22, (1870) 57). — Entsteht auch bei der langsamen und schnellen Verbrennung von P an feuchter Luft. SCHÖNBEIN.

Beim Verdunsten von W. an der Luft soll sich NH_4NO_2 bilden (SCHÖNBEIN), was nach BOHLIG (*Ann.* **125**, (1863) 21), ferner nach CARIUS und nach WARRINGTON (*J. Chem. Soc.* (*London*) **39**, (1881) 229; *J. B.* **1881**, 182) nicht der Fall ist. Dagegen bestätigen SCHÖNBEIN's Beobachtung LOEW (*Americ. J. sc.* (*Sill.*) [2] **45**, (1868) 29; *J. B.* **1868**, 176); FREDA (*Ber.* **11**, (1878) 1385). Nach A v. LOESECKE (*Arch. Pharm.* [3] **14**, (1879) 54; *J. B.* **1879**, 216) ist die Menge des gebildeten NH_4NO_2 um so größer, je niedriger die Temperatur ist, bei welcher das W. verdunstet.

Mit wss. NH_3 befeuchtetes Platinmohr erzeugt an der Luft NH_4NO_2. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 129; *J. B.* **1856**, 311). Nach H. N. WARREN (*Pharm. J. Trans.* **53**, 798; *J. B.* **1894**, 443) bildet sich das Salz, wenn man NH_3 und Luft über erwärmten platinierten Asbest leitet. Eine nicht ganz bis zum Glühen erhitzte Platinspirale bildet in ammoniakalischer Luft weiße Nebel von NH_4NO_2. Ebenso wirken reduz. Cu oder Ni, sowie stark glühender Eisendraht. SCHÖNBEIN. Nach KRAUT (*Ann.* **136**, (1865) 69) gerät eine über 20%ig. wss. NH_3 aufgehängte erhitzte Platinspirale beim Zuleiten von O in lebhaftes Glühen, und es füllt sich das Gefäß mit weißen Nebeln von NH_4NO_2.

Beim Hindurchschlagen elektrischer Funken durch feuchte Luft entsteht etwas NH_4NO_2. SCHÖNBEIN. N und Wasserdampf liefern auch bei Einw. dunkler elektrischer Entladungen dieses Salz. LOSANITSCH u. JOVITSCHITSCH (*Ber.* **30**, (1897) 135); BERTHELOT (*J. B.* **1877**, 226).

H_2O_2 oxydiert wss. NH_3 zu NH_4NO_2. Ebenso wirkt die Lsg. von $KMnO_4$ im Laufe einiger Stunden, schneller und unter Ausscheidung von MnO_2 beim Schütteln mit Platinmohr. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 75, (1858) 99; *J. B.* **1858**, 56); WÖHLER (*Ann.* **136**, (1865) 256); H. TAMM (*Chem. N.* 25, (1872) 26, 47; *J. B.* **1872**, 245). Nach PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 374; *J. B.* **1858**, 584), wirkt Ggw. von Ameisensäure beschleunigend.

Nach WARRINGTON (*J. Chem. Soc.* (*London*) **45**, (1884) 637) vermag ein nitrifizierendes Ferment $(NH_4)_2CO_3$ in NH_4NO_2 überzuführen.

B. *Darstellung.* — 1. Durch Zersetzung von Bleinitrit mit $(NH_4)_2SO_4$, BERZELIUS. — 2. Aus $AgNO_2$ und NH_4Cl; man läßt das Filtrat freiwillig verdunsten. BERZELIUS. — 3. BERTHELOT (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **21**, (1874) 55; *J. B.* **1874**, 218) erhielt festes NH_4NO_2 durch doppelte Zers. äquivalenter Mengen von $Ba(NO_2)_2$ und $(NH_4)_2SO_4$ und Verdunsten des Filtrats im Vakuum über Aetzkalk. — 4. Gemischt mit NH_4NO_3 erhielt es MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **19**, (1821) 255; *Berzel. J. B.* **27**, 163), indem er die durch Erhitzen von $Pb(NO)_2$ entstehenden Gase in überschüssiges wss. NH_3 einleitete und über Kalk verdunsten ließ. — 5. Ueber die Darst. aus salpetriger S. und NH_3 (oder $(NH_4)_2CO_3$) vgl. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* **97**, (1866) 395); SÖRENSEN (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 33). — 6. Ueber die Darst. aus NH_3, NO u. O siehe BERTHELOT (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **21**, (1874) 55).

C. *Eigenschaften.* — Weiße, kristallinische, sehr zerfließliche M.; elastisch und zähe; setzt sich an den Gefäßwänden fest an. Gelegentlich in schönen Nadeln kristallisiert. Zeigt vollkommen neutraleRk. BERTHELOT (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **21**, (1874) 55; *J. B.* **1874**, 218).

Bildungswärme: $N_2 + 2H_2O = NH_4NO_2 - 71770$ Kal. THOMSEN (*Ber.* **12**, (1879) 2062); $N_2 + 4H + O_2 = NH_4NO_2 + 64800$ Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 779).

Zers. sich in festem Zustand bei Wintertemperatur sehr langsam, im Sommer bedeutend rascher nach: $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$ und kann deshalb nicht in zugeschmolzenem Rohr aufbewahrt werden. Beim Erhitzen im Wasserbad bleibt es anscheinend einige Augenblicke unverändert, detoniert

aber plötzlich mit Heftigkeit. Detoniert auch durch Schlag mit dem Hammer. Bei allmählichem Erhitzen auf Platinblech verschwindet es im Moment; wirft man es auf ein erhitztes Platinblech, so verbrennt es plötzlich mit fahler Flamme. BERTHELOT. Nach BERZELIUS bildet sich beim Zersetzen des festen NH_4NO_2 W., N_2O und NH_3.

Die konz. wss. Lsg. von NH_4NO_2 zers. sich weit schneller als das feste Salz; sie schäumt beim Schütteln wie Schaumwein. BERTHELOT. — Die verd. wss. Lsg. zersetzt sich schon bei 50° unter Entw. von N, wobei sie neutral bleibt. BERZELIUS (*Gilb. Ann.* **40**, (1812) 206); CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] **26**, (1849) 296; *J. B.* **1849**, 256). — Die Zers. tritt plötzlich oder allmählich ein, je nachdem die Lsg. sauer oder alkal. ist. MILLON. — Die sehr verd. Lsg. läßt sich auf dem Wasserbad ohne Zers. einengen. BOHLIG (*Ann.* **125**, (1863) 25). Bei $^1/_{100000}$ Gehalt kann die Hälfte abdestilliert werden, ohne daß das Salz zers. wird oder übergeht; bei $^1/_{500}$ enthält das Destillat 8.6%, der Rückstand 82% der angewandten Menge; 9.4% haben sich beim Abdestillieren der Hälfte der Fl. zersetzt. SCHÖYEN. — Die Zers. auch der verd. Lsgg. erfolgt sofort schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man Platinmohr zufügt. Dem entweichenden N ist anfangs etwas NO beigemengt. O. LOEW (*Ber.* **23**, (1890) 3018). — Auch feinpulvriges $BaSO_4$ beschleunigt die N-Entw., jedoch nur temporär. V. H. VELEY (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 142). — A. ANGELI u. G. BOERIS (*Gaz. chim.* **22b** (1892) 349; *J. B.* **1892**, 406) erklären die Beständigkeit der verd. Lsgg. durch die elektrische Dissoziation des Salzes unter dieser Bedingung. Vgl. R. WEGSCHEIDER (*Z. physik. Chem.* **36**, (1901) 343). — Zusatz von $NaNO_2$ oder NH_4Cl beschleunigt die N-Entw. ANGELI u. BOERIS (*Atti d. Accad. Linc. Rendic.* [5] **1**, (1892) 70). Nach K. ARNDT (*Z. physik. Chem.* **39**, (1902) 64) hemmt Zusatz von kleinen Mengen NH_3 die Zersetzung; ebenso wie NH_3 wirken die aliphatischen und aromat. Amine. V. H. VELEY (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 142).

Die Zers. des NH_4NO_2 verläuft nach VELEY (l. c. und *J. Chem. Soc.* (*London*) **83**, (1903) 736) nach dem allgemeinen Gesetz $\frac{\log \frac{A}{A-x}}{} = \alpha\,\vartheta$, gleichgiltig ob die Rk. den normalen Verlauf nimmt oder durch zufügen einer anderen Substanz beschleunigt wird. — K. ARNDT gibt Tabellen der Zersetzungsgeschwindigkeit der 0.3 bis 0.6 norm. Lsgg. bei 60 bis 80°. — Ueber die Zers. des NH_4NO_2 siehe auch BLANCHARD (*Z. physik. Chem.* **41**, (1902) 681; *C.-B.* **1902**, II. 1030).

G. Stickstofftetroxyd, N_2O_4 bzw. NO_2.[1]

Stickstoffdioxyd, Untersalpetersäure, Hypoazotid, Stickstoffperoxyd, salpetrige Salpetersäure, Nitroxin.

GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **1**, (1816) 394; *Gilb. Ann.* **58**, (1818) 29).
DULONG (*Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 317; *Gilb. Ann.* **58**, (1818) 53).
PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* **54**, (1833) 17; **58**, (1835) 87; *Ann.* **9**, (1834) 259; **39**, (1841) 327).
DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **64**, (1867) 237; *J. B.* **1867**, 177).
TROOST (*Compt. rend.* **86**, (1878) 331, 1394; *J. B.* **1878**, 34).
HASENBACH (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 1).
BERTHELOT (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **21**, (1874) 53; *Compt. rend.* **77**, (1873) 1448; **90**, (1880) 779; **127**, (1898) 83; *J. B.* **1874**, 220; **1880**, 118).

---

[1]) Obwohl die Verbindung nur im flüssigen Zustand die Zus. N_2O_4 besitzt, im gasförmigen Zustand dagegen aus Molekülen NO_2 oder deren Gemisch mit N_2O_4 besteht, so ist im folgenden doch mit Rücksicht auf die Konsequenz in der Nomenklatur der Reihe
N_2O_3 = Stickstofftrioxyd,
N_2O_4 = Stickstofftetroxyd,
N_2O_5 = Stickstoffpentoxyd
und im Interesse der Einheitlichkeit stets der Name „Stickstofftetroxyd" gewählt und zwar auch da, wo von der Form NO_2 (vielfach speziell als „Stickstoffdioxyd" bezeichnet) die Rede ist.

R. Weber (*Ann.* (*Pogg.*) **130**, (1867) 277).
A. Kundt (*Ann.* (*Pogg.*) **141**, (1870) 157; *Arch. ph. nat.* **39**, 258; *J. B.* **1870**, 172).
E. Luck (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 402; *Zeitschr. Chem.* **1870**, 287).
Playfair u. Wanklyn (*Chem. Soc. Quart. J.* **15**, 142; *Ann.* **122**, (1862) 245).
G. Lunge (*Ber.* **11**, (1878) 1229).
Lunge u. Weintraub (*Z. angew. Chem.* **1899**, 393, 417).
W. Ramsay (*J. Chem. Soc.* (*London*) **53**, (1888) 1621; **57**, (1890) 590; *Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 66; **5**, (1890) 221; *Chem. N.* **61**, (1890) 91; *J. B.* **1888**, 117; **1889**, 407).
Ramsay u. Cundall (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 672).
J. T. Cundall (*J. Chem. Soc.* (*London*) **59**, (1891) 1076; **67**, (1895) 719; *Chem. N.* **72**, (1895) 56; *J. B.* **1891**, 260; **1895**, 367).
A. Naumann (*Ann. Suppl.* **6**, (1868) 203).
L. Vanino (*Ber.* **32**, (1899) 1392).
E. u. L. Natanson (*Ann.* (*Wied.*) **27**, (1886) 606).
A. Geuther (*Ann.* **245**, (1888) 96).
Bruni u. Berti (*Atti Accad. dei Lincei* (*Roma*) [5] **9**, (1900) I, 321; *Gaz. chim.* **30**, (1900) II. 151; *C.-B.* **1900**, II. 80).
V. Thomas (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **13**, (1895) 722; **15**, (1896) 1090; *Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 145; *Compt. rend.* **120**, (1895) 1115; **122**, (1896) 1060; **126**, (1898) 51; *J. B.* **1895**, 634; **1896**, 408; **1897**, 630, 636).
P. Sabatier u. J. B. Senderens (*Compt. rend.* **115**, (1892) 236; *Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, (1896) 348; *J. B.* **1892**, 594; **1896**, 411).

I. *Geschichtliches.* — Da bei den älteren Methoden zur Darst. der Salpeters. stets mehr oder weniger Stickstofftetroxyd entstand, so ist diese Verb. ebenso lange bekannt als die Salpetersäure. Ihr Dampf wurde zuerst für gasförmige Salpeters. gehalten und erst später als „salpetrichter Dampf" davon unterschieden. Die ersten eingehenderen Arbeiten über die Natur der Verb. stammen von Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* **1**, (1816) 394; *Gilb. Ann.* **58**, (1818) 29); Dulong (*Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 317; *Gilb. Ann.* **58**, (1818) 53) und Peligot (*Ann. Chim. Phys.* **54**, (1833) 17 und **58**, (1835) 87; *Ann.* **9**, (1834) 259, **39**, (1841) 327).

II. *Bildung.* — Bringt man bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff mit NO in irgend einem Mengenverhältnis unter völligem Ausschluß von W. und von Basen zusammen, so verbinden sich stets 2 Mol. NO mit 1 Mol. O unter Bildung von 1 Mol. N_2O_4 bzw. 2 Mol. NO_2. Gay-Lussac. Bei Anwesenheit von überschüssigem NO entsteht N_2O_3, vorausgesetzt, daß man mit guter Kühlung arbeitet. — N_2O_3 zers. sich beim Verdampfen in Stickstofftetroxyd und NO (siehe S. 263). — Bei Zerss. des N_2O, NO, der salpetrigen S., des Silbernitrits und mancher Nitrate. — N_2O_5 zerfällt im Licht zu Tetroxyd und Sauerstoff. Berthelot (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **21**, (1874) 53; *J. B.* **1874**, 220). — Beim Durchleiten von NO durch konz. HNO_3. — Bei Einw. von starker Salpeters. auf As_2O_3 und auf Stärke, von rauchender S. auf oxydable Substanzen wie Stroh, Sägespäne, Sackleinwand usw. — Beim Auflösen mancher Metalle (Fe, Cu, Ag) in HNO_3 in wechselnder Menge je nach Konzentration. Freer u. Highey (*Americ. Chem. J.* **21**, (1899) 377). — Bei der Zers. von HNO_3 in der Hitze. Berthelot (*Compt. rend.* **127**, (1898) 83). — Nach Weltzien (*Ann.* **115**, (1860) 219) beim Einwirken von Jod auf $AgNO_3$. — Nach Exner (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **65**, (1872) 120) gemäß der Gleichung: $NO_2Cl + AgNO_2 = N_2O_4 + AgCl$. — Beim Durchleiten eines Gemisches von Cyan und Luft durch ein glühendes Glasrohr, welches Platinschwamm enthält. Kuhlmann.

III. *Darstellung.* — 1. Man leitet 1 Vol. O und beinahe 2 Vol. NO-Gas in trocknem Zustand zuerst durch eine mit Porzellanstücken gefüllte, dann durch eine auf -20^0 abgekühlte U-förmig gebogene Röhre, in welcher sich das Stickstofftetroxyd zur grünlichen, beim Umgießen gelb werdenden Fl. verdichtet. Dulong (*Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 317; *Gilb. Ann.* **58**, (1818) 53). Da die beiden Gase durch $CaCl_2$ nicht völlig getrocknet werden, leitet man sie über konz. H_2SO_4, dann durch eine mit Stücken frisch geschmolzenen Kalihydrats gefüllte Röhre. Bei vollkommener Abwesenheit von W. verdichtet sich die Verb. bei -20^0 zu farblosen Kristallen, welche bei unvollständiger Trockenheit der ferner hinzutretenden Gase zu einer grünen Fl. zerfließen. Peligot (*Ann. Chim. Phys.* **54**, (1833) 17; **58**, (1835) 87; *Ann.* **9**, (1834) 259; **39**, (1841) 327). — Während Ueberschuß von O

nicht schadet, darf wegen B. von N_2O_3 überschüssiges NO nicht vorhanden sein. —

2. Man erhitzt ganz trocknes $Pb(NO_3)_2$ in einer Retorte mit gekühlter Vorlage. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **1**, (1816) 394; *Gilb. Ann.* **58**, (1818) 29), vorteilhaft unter Zusatz eines gleichen Vol. vorher ausgeglühten Quarzsandes. HEUMANN (*Anl. zum Exper.* (**1893**) 178). Zuerst geht eine wasserhaltige grünliche, dann eine farblose Fl. über; zuletzt erscheinen die wasserfreien Kristalle. PELIGOT. — HASENBACH (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 1) behandelt das Destillat noch mit Sauerstoff. PLAYFAIR u. WANKLYN (*Chem. Soc. Quart. J.* **15**, 142; *Ann.* **122**, (1862) 245) destillieren ein Gemenge von $Pb(NO_3)_2$ und Kaliumchlorochromat. —

3. Man erwärmt rote rauchende Salpeters. gelinde in einer Retorte. In einer gekühlten Vorlage sammeln sich dann zwei nicht mischbare Schichten, von denen die untere ein Gemisch von Stickstofftetroxyd mit viel Salpetersäurehydrat. die obere fast reines N_2O_4 ist, das man von der geringen Menge beigemischter HNO_3 abdestilliert. MITSCHERLICH (*Lehrb.* **1**, 345).

4. Man übergießt Arsentrioxyd in erbsengroßen Stücken mit starker Salpeters. (D. 1.45) oder mit roter, rauchender Salpetersäure (D. 1.38 bis 1.4) und verdichtet die entstehenden Prodd. in einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage. Das dunkelgrüne Gemisch von N_2O_3 und N_2O_4 wird durch Einleiten von Sauerstoff völlig in Stickstofftetroxyd übergeführt und dann rektifiziert. HASENBACH (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 1). S. auch G. LUNGE (*Ber.* **11**, (1878) 1229); A. GEUTHER (*Ann.* **245**, (1888) 96). — NYLANDER (*Zeitschr. Chem.* [2] **9**, 66; *J. B.* **1866**, 141) glaubte, daß unter den Prodd. der Einw. von HNO_3 auf As_2O_3 eine bei 13° siedende, mit Stickstofftetroxyd isomere Verb. enthalten ist. HASENBACH wies nach, daß diese Annahme irrtümlich. — Kristallisiertes N_2O_4 erhält man durch teilweise Dest. in eine auf —20° abgekühlte Vorlage, wobei Salpetersäure zurückbleibt. — An Stelle des As_2O_3 kann man auch Stärke nehmen, G. LUNGE (*Ber.* **11**, (1878) 1229), ferner käufliche wss. Formaldehydlsg. (Formalin) oder polymeren Formaldehyd (Paraform), VANINO (*Ber.* **32**, (1899) 1392).

5. Man mischt N_2O_3 mit N_2O_5. Letzteres braucht nicht rein sein. Es genügt, wenn man eine Lsg. von P_2O_5 in gut gekühlter Salpetersäure anwendet. Gießt man eine solche Mischung in durch N_2O_3 blau gefärbtes Tetroxyd, so verschwindet die blaue (oder grüne) Färbung sofort und das reine N_2O_4 kann abgegossen oder abdestilliert werden. W. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* (*London*) **57**, (1890) 590; *Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 221).

6. GIRARD u. PABST (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **30**, (1878) 531; *J. B.* **1878**, 223) erhitzen Bleikammerkristalle mit KNO_3 und erhalten Stickstofftetroxyd als Destillat. Ebenso bei Einw. von NOCl auf HNO_3.

IV. *Physikalische Eigenschaften.* — Bei —20° farblose Säulen, PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* **54**, 17 und **77**, 58, 87; *Ann.* **9**, (1834) 259; **39**, (1841) 327); FRITZSCHE (*J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 21)], welche nach PELIGOT bei —9°, nach FRITZSCHE bei —13.5°, nach R. MÜLLER (*Ann.* **122**, (1862) 1) bei —11.5° bis —12°, nach RAMSAY (*J. Chem. Soc.* (*London*) **57**, (1890) 590; *Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 221) bei —10.14° schmelzen. S. auch DEVILLE u. TROOST (*J. B.* **1867**, 177). — Das aus $Pb(NO_3)_2$ gewonnene Prod. erstarrt nach BRUNI u. BERTI (*Atti. Accad. Lincei* (*Roma*) [5] **9**, (1900) I. 321; *Gaz. chim.* **30**, (1900) II. 151; *C.-B.* **1900**, II. 80) bei —10.95°, das nach 1) dargestellte im Moment der Entstehung bei —10°, DEVILLE u. TROOST. — Nach dem Schmelzen soll die Verb. nach PELIGOT noch nicht bei —16°, nach DEVILLE u. TROOST nicht bei —21.3°, nach FRITZSCHE erst bei —30° wieder erstarren. FRITZSCHE führt diese Erscheinung auf die B. einer Spur HNO_3 zurück.

Die Kristalle sind bei —50° völlig farblos, zwischen —40° und —30°

lichtgelb, zwischen —30° und —20° hellzitronengelb, beim Schmelzpunkt —20° hellhoniggelb. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 146). Mit zunehmender Temperatur nimmt auch die Färbung der flüssigen Verb. zu. Bei —20° farblos, bei —10° noch fast farblos, ist die Fl. bei + 15 bis 28° pomeranzengelb, und zwar um so dunkler, je wärmer sie ist. DULONG (*Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 317; *Gilb. Ann.* **58**, (1818) 53). —

Siedet bei 22° mit konstantem Kp., PELIGOT, bei 26°, GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **1**, (1816) 394; *Gilb. Ann.* **58**, (1818) 29), bei 28° unter 760 mm Druck, DULONG (l. c.). Der Kp. der aus $Pb(NO_3)_2$ erhaltenen Verb. ist konstant 22°, wird aber durch Behandeln mit heißem Sauerstoff auf 25 bis 26° erhöht. HASENBACH (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 1). THORPE (*J. B.* **1880**, 19) fand als Kp. von N_2O_4 21.6°, NADEJDIN (*Ann. Phys. Beibl.* **9**, 721; *J. B.* **1885**, 158) 22.5° bei 750.4 mm, GEUTHER (*Ann.* **245**, (1888) 96) 26° (konstant), ebenso BRUNI u. BERTI (*Atti Accad. Lincei* (*Roma*) [5] **9**, (1900) I. 321; *Gaz. chim.* **30**, (1900) II. 151).

Die D. des flüssigen N_2O_4 ist 1.451 nach DULONG; nach GEUTHER (*Ann.* **245**, (1888) 96) ist sie

bei —5°	—4°	—2°	—1°	0°	+5°	+10°	+15°
1.5035	1.5030	1.5020	1.5000	1.4935	1.4880	1.4770	1.4740

Nach THORPE (*J. B.* **1880**, 19) $D_0 = 1.4903$, $D_{21.6} = 1.43958$. 1 Vol. flüss. N_2O_4 von 0° erfüllt Volumina bei

10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
1.01480	1.03029	1.04673	1.06442	1.08367	1.10484	1.12828	1.15440	1.18365

DRION (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, (1859) 5; *J. B.* **1859**, 18).

Gasförmiges Stickstofftetroxyd ist bei —10° kaum gelb, DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **64**, (1867) 237; *J. B.* **1867**, 177), und wird mit zunehmender Temperatur immer dunkler. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verb. dunkel gelbrot (rotbraun, HASENBACH (l. c.)), bei 183° ist eine 2 cm dicke Schicht des Gases undurchsichtig und eher schwarz als rot. DEVILLE u. TROOST; SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 146). Im erhitzten Verbrennungsrohr verschwindet die Farbe des Gases vollständig; nach dem Erkalten erscheint sie wieder unverändert. HASENBACH (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 1). Vgl. dazu unten über die Zers. der Verb. in der Hitze.

Die Dampfdichte des gasförmigen Stickstofftetroxyds beträgt nach PLAYFAIR u. WENKLYN (*Chem. Soc. Quart. J.* **15**, 142; *Ann.* **122**, (1862) 245) bei

4,2°	11,3°	24,5°	97,5°
2.588	2.645	2.52	1.783

Sie beträgt nach R. MÜLLER (*Ann.* **122**, (1862) 1) bei

28°	32°	52°	70°	79°
2.70	2.65	2.26	1.95	1.84

Nach H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **64**, (1867) 237; *J. B.* **1867**, 177) bei

26.7°	35.4°	39.8°	49.6°	60.2°	70°	80.6°	90°
2.65	2.53	2.46	2.27	2.08	1.92	1.80	1.72
	100.1°	111.3°	121.5°	135°	154°	183.2°	
	1.68	1.65	1.62	1.60	1.58	1.57	

Nach L. TROOST (*Compt. rend.* **86**, (1878) 331, 1394; *J. B.* **1878**, 34) bei 27° und 35 mm Druck = 1.6; bei 27° und 16 mm Druck = 1.59 (berechnet für NO_2 1.59). S. auch A. NEUMANN (*Ber.* **11**, (1878) 2045); A. RICHARDSON (*J. Chem. Soc.* (*London*) **51**, (1887) 397; *J. B.* **1887**, 403).

Die Dampfdichten des Stickstofftetroxyds und seine physikalischen Eigenschaften überhaupt lassen als sicher erscheinen, daß die Verb. bei

niedriger Temperatur aus Molekülen N_2O_4 besteht, die mit zunehmender Wärme im Moleküle NO_2 dissoziieren. A. NAUMANN (*Ann. Suppl.* 6, (1868) 203) stellte auf Grund obiger Dampfdichtebestimmungen von DEVILLE u. TROOST folgende Tabelle auf, welche den Grad der Dissoziation bei verschiedenen Temperaturen ersehen läßt:

Temperatur	Prozente der Zersetzung	Zuwachs an Prozenten der Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung	Temperatur	Prozente der Zersetzung	Zuwachs an Prozenten der Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung
26.7°	19.96 %	6.5	80.6	76.61 %	10.4
35.4	25.65	8.1	90.0	84.83	8.6
39.8	29.23	11.0	100.1	89.23	4.4
49.6	40.04	12.1	111.3	92.67	3.1
60.2	52.84	13.0	121.5	96.23	3.5
70.0	65 57	10.4	135.0	98.69	1.8

Der Zuwachs der Dissoziation steigt also, bis die Dissoziation fast vollendet ist; dann nimmt er wieder ab. SALET (*Compt. rend.* 67, (1868) 488), der auch durch Vergleichung der Farbenänderungen (unter der Annahme, daß die Moleküle N_2O_4 farblos sind) einen experimentellen Nachweis für die Existenz von N_2O_4-Molekülen führte, kam zu Werten, die mit den obigen nahe übereinstimmen.

W. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* (*London*) 53, (1888) 621, *Z. physik. Chem.* 3, (1889) 66; *J. B.* 1888, 117; 1889, 407) fand bei der Molekulargewichtsbest. nach RAOULT (Eisessig als Lösungsmittel) als Durchschnitt von fünf Versuchen den Wert 92, der mit dem theoretischen Wert für N_2O_4 gut übereinstimmt. In der Lsg. sind also die Molekeln N_2O_4 vorhanden. Andrerseits kann als Beweis dafür, daß bei höherer Temperatur im gasförmigen Stickstofftetroxyd die Molekeln NO_2 existieren, der Umstand gelten, daß sich Chlor und Brom mit der Verb. in der Hitze direkt vereinigen.

Auch die Abnahme des Verhältnisses K der beiden spezifischen Wärmen mit zunehmender Dichte steht mit der Dissoziationshypothese im Einklang. E. u. L. NATANSON (*Ann.* (*Wied.*) 24, (1885) 454; 27, (1886) 606). Die kleinsten gefundenen Werte (1.17 bei 15 % Zers.) kommen denen nahe, die man für fünf-, sechs- und mehratomige Moleküle meistens gefunden hat; die größten (1.27 bei 57 % Zers.) sind nicht viel kleiner als der für dreiatomige Gase geltende Mittelwert 1.29.

Dieselbe Dissoziation tritt auch bei gleichbleibender Temperatur mit abnehmendem Druck ein. A. NAUMANN (*Ann. Suppl.* 6, (1868) 203). Die von L. TROOST (*Compt. rend.* 86, (1878) 331, 1394; *J. B.* 1878, 34) gefundene DD. von 1.59 bei 27° und 16 mm Druck stimmt mit der für NO_2 berechneten vollkommen überein.

Nach E. u. L. NATANSON (*Ann.* (*Wied.*) 27, (1886) 606) existiert für jeden Dissoziationsgrad eine kontinuierliche Reihe von Zuständen, durch welche das Gas geführt werden kann, ohne daß es merklich vom MARIOTTE'schen Gesetz abweicht; ebenso gibt es eine Reihe von Zuständen, durch welche es dem Ausdehnungsgesetz von GAY-LUSSAC folgt. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt, in welcher t die Temperatur, p den Druck in mm Hg, d die zugehörige Dampfdichte bezeichnet:

t	p	d	t	p	d	t	p	d
— 12.6°	115.40	2.9470	+ 21.00	491.60	2.6838	49.70	93.75	1.7883
0.00	37.96	2.4832	21.00	516.96	2.7025	49.70	182.69	1.8942
0.00	86.57	2.6737	21.00	556.50	2.7120	49.70	261.37	1.9629
0.00	172.48	2.8201	21.00	639.70	2.7459	73.70	49.65	1.6315
0.00	250.66	2.9028	49.70	26.80	1.6634	73.70	64.75	1.6428

t	p	d	t	p	d	t	p	d
+73.70°	67.72	1.6519	+99.80°	108.65	1.6142	+129.90	78.73	1.5986
73.70	107.47	1.6601	99.80	116.58	1.6121	129.90	104.77	1.5978
73.70	164.59	1.6737	99.80	142.29	1.6136	129.90	152.46	1.5946
73.70	302.04	1.7403	99.80	202.24	1.6263	129.90	169.71	1.6003
73.70	504.14	1.8126	99.80	371.27	1.6472	129.90	247.86	1.6012
73.70	633.27	1.8534	99.80	520.98	1.6647	129.90	297.95	1.5970
99.80	11.73	1.6029	99.80	658.31	1.6817	129.90	550.29	1.6084
99.80	23.22	1.6024	99.80	675.38	1.6818	151.40	117.98	1.5907
99.80	34.80	1.6114	99.80	732.51	1.6933	151.40	475.41	1.5882
99.80	57.35	1.6084	117.91	58.29	1.6106	151.40	666.22	1.5927
99.80	79.57	1.6179	129.90	35.99	1.5987			
99.80	89.67	1.6107	129.90	66.94	1.5997			

Siehe dazu SCHREBER (*Z. physik. Chem.* 24, (1897) 651).

Nach A. RICHARDSON (*J. Chem. Soc.* (*London*) **51**, (1887) 397; *J. B.* **1887**, 403) entspricht die Dampfdichte bei 140° genau der Formel NO_2. Mit zunehmender Temperatur wird sie noch kleiner und bei 619.5° entspricht sie der vollkommenen Zers.: $2NO_2 = 2NO + O_2$. An den Zerfall von N_2O_4 schließt sich, sobald er vollständig erfolgt ist, unmittelbar die weitergehende Zers. in NO und Sauerstoff an.

Nach MAGNANINO u. MALAGNINI (*Atti Accad. dei Lincei* [5] **6**, (1897) II. 22; *C.-B.* **1897**, II. 460) stimmt die thermische Leitfähigkeit mit der thermochemischen Gleichung $2NO_2 = N_2O_4 + 129K$ überein. Bei vollständiger Dissoziation (150°) ist die absolute thermische Leitfähigkeit (bezogen auf mm, mg, Sekunden und Celsiusgrade) = 0.0033. Vgl. C. FELICIANI (*Physik. Zeitschr.* **6**, (1905) 20); *C.-B.* **1905**, I. 331); NERNST (*Boltzmann-Festschrift* 904).

Flüssiges Stickstofftetroxyd ist zum Teil auch dissoziiert in seiner Lsg. in Chloroform, und zwar umsomehr, je verdünnter die Lsg. ist. Eine Lsg. von 1.44% Stickstofftetroxyd enthält bei 25° 1.22% NO_2. J. T. CUNDALL (*J. Chem. Soc.* (*London*) **59**, (1891) 1076; *J. B.* **1891**, 260). Vgl. dazu W. OSTWALD (*J. Chem. Soc.* (*London*) **61**, (1892) 242; *J. B.* **1892**, 389). Ueber den Einfluß anderer Lösungsmittel (Aethylenchlorid, CCl_4, Benzol etc.) auf die Dissoziation des flüssigen Stickstofftetroxyds siehe J. T. CUNDALL (*J. Chem. Soc.* (*London*) **67**, (1895) 719; *Chem. N.* **72**, (1895) 56; *J. B.* **1895**, 367).

Bildungswärme nach J. THOMSEN (*Ber.* **5**, (1872) 508): (NO,O) 19568 Kal. für gasförmig NO_2. Nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 779; *J. B.* **1880**, 118):

$N + O_2 = NO_2$ (gasförmig) — 5200 Kal.
$N + O_2 = NO_2$ (flüssig) + 3400 Kal.

Dissoziationswärme: — 106000 Kal., VAUBEL (*J. prakt. Chem.* [2] **55** (1897) 542).

Ueber die *Molekularwärme* zwischen 100 und 200° siehe BERTHELOT u. OGIER (*Compt. rend.* **94**, (1882) 916; *J. B.* **1882**, 113). — Die indirekte Best. der spez. Wärme des flüssigen N_2O_4 ergab den Wert 0.477, die des festen 1,0. Die Schmelzwärme beträgt 32.2 Kal. oder etwas mehr. W. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* (*London*) **57**, (1890) 590; *Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 221). — Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit s. oben. —

Die *Atomrefraktion* ist = 11.8; die Atomdispersion = 0.82. GLADSTONE (*Chem. N.* **55**, (1887) 300).

Das *Spektrum* der gasförmigen Verb. zeigt genau dieselben Absorptionslinien, wie der Dampf von N_2O_3. E. LUCK (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 402; *Zeitschr. Chem.* **1870**, 287). — Die Zahl der Absorptionslinien ist um so größer, je heißer das Gas. SCHÖNBEIN. — L. BELL (*Americ Chem. J.* **7**, (1885) 32; *J. B.* **1885**, 324) schließt aus den Veränderungen, welche Temperaturveränderungen im Absorptionsspektrum der gasf. Verb. hervorbringen, daß dieses Gas bei etwa 0° keine Absorption mehr ausübt, und daß das Absorptionsspektrum den Molekülen NO_2, nicht N_2O_4 zugehört. — S. auch B. HASSELBERG (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 571). — Das flüssige N_2O_4 zeigt vom Grün bis zum roten Ende drei bis

fünf matte schwarze Absorptionsbänder, die mit stark ausgeprägten Liniengruppen des Spektrums der gasförmigen Verb. zusammenfallen. Wird die Verb. etwas abgekühlt, so erscheinen im Grün zwei matte Bänder; wird erwärmt, sodaß die Fl. dunkler braun wird, so treten die Bänder im Rot deutlicher hervor. Der jenseits des Grün liegende Teil des Spektrums wird völlig absorbiert. A. Kundt (*Ann.* (*Pogg.*) **141**, (1870) 157; *Arch. ph. nat.* **39**, (258); *J. B.* **1870**, 172); D. Gernez (*Compt. rend.* **74** (1872) 465; *J. B.* **1872**, 137).

Stickstofftetroxyd leitet den elektrischen Strom sehr schlecht und ist oberhalb 70° als Isolator zu betrachten. Erwärmen der flüssigen Verb. von 0 bis 17° bringt eine plötzliche Aenderung des Widerstandes hervor, die vielleicht im Zerfall der Moleküle N_2O_4 zu NO_2 begründet ist. Boguski (*Compt. rend.* **109**, (1889) 804; *Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 69); *J. B.* **1889**, 290; **1890**, 316). Siehe auch L. Bleckrode (*Ann.* (*Wied.*) **3**, (1878) 161: *J. B.* **1878**, 148).

Flüssiges Stickstofftetroxyd wirkt als Lösungsmittel assoziierend. Bruni u. Berti (*Atti Accad. dei Lincei* (*Roma*) [5] **9**, (1900) I. 321; *Gaz. chim.* **30**, (1900) II. 151); Ramsay (*Chem. N.* **61**, (1890) 91). — Anorganische Salze werden nicht gelöst und in den meisten Fällen nicht angegriffen; viele organische Verbb. werden leicht gelöst. Frankland u. Farmer (*J. Chem. Soc.* (*London*) **79**, (1901) 1356; *C.-B.* **1902**, I. 7).

V. *Zersetzungen und chemisches Verhalten.* — 1. Nach Berthelot (*Compt. rend.* **77**, (1873) 1448; *J. B.* **1874**, 221) ist NO_2 gegen hohe Temperaturen (500°) recht beständig. A. Richardson (*J. Chem. Soc.* (*London*) **51**, (1887) 397) dagegen fand, daß sich unmittelbar an den Zerfall der Moleküle N_2O_4 in NO_2 die weitere Zers. in NO und Sauerstoff anschließt, und daß dieselbe bei 619,5° bereits vollkommen eingetreten ist. Nach Ramsay u. Cundall (*J. Chem. Soc. London* **47**, (1885) 672) wird die Verb. bei Rotglut farblos infolge Zers. in NO und O. — Durch elektrische Funken wird die Verb. allmählich in N und O zerlegt. Berthelot. Nach Faraday wird das aus $Pb(NO_3)_2$ bereitete Stickstofftetroxyd, das vielleicht nicht völlig wasserfrei ist, bei der Elektrolyse langsam zersetzt.

2. Nimmt weder bei höherer, noch bei niedriger Temperatur Sauerstoff auf. Hasenbach (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 1); Berthelot (*Compt. rend.* **77**, (1873) 1448). Mit Ozon entsteht nach D. Helbig (*Atti Accad. dei Lincei* [5] **11**, (1902) II. 311; [5] **12**, (1903) I. 211) N_2O_5. Stickstoff wirkt auch in der Glühhitze nicht ein. Berthelot.

3) Leitet man die Verb. als Gas gemischt mit überschüssigem H über Platinschwamm, so erglüht derselbe lebhaft und es bildet sich W. und NH_3. Kuhlmann (*Ann.* **29**, (1839) 272; **39**, (1841) 319). — Glühende Kohle verbrennt im Stickstofftetroxyddampf mit trüber roter Flamme. P bedarf zu seiner Verbrennung in demselben einer stärkeren Hitze als im Sauerstoff; er verbrennt mit großer Lebhaftigkeit. Nach Dulong verbrennt in gasförmigem Stickstofftetroxyd auch stark erhitzter Schwefel, während er nach anderen in diesem Dampf erlischt.

4) Wasser zersetzt Stickstofftetroxyd unter ungleicher Verteilung des Sauerstoffs einerseits in HNO_3, andererseits in HNO_2 und NO. $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$; ferner $3N_2O_4 + 2H_2O = 4HNO_3 + 2NO$. Daher zeigt die wss. Lsg. der Verb. alle Rkk. der salpetrigen S., und, weil zugleich HNO_3 zugegen, Rötung mit Rhodankalium. — Zunächst entstehen ohne Zweifel nur HNO_3 und HNO_2: das Auftreten von NO ist auf die sekundäre Rk. $4HNO_2 = 2HNO_3 + H_2O + 2NO$ zurückzuführen. Es entsteht um so mehr HNO_2 und um so weniger NO, je niedriger die Temperatur und je kleiner die Wassermenge ist. Bein Hinzufügen von Körpern, welche, wie z. B. Bimsstein, die B. von Gasblasen begünstigen, tritt wie beim Erhitzen der Fl. Entw. von NO ein. Bei kleinen Mengen W. bleibt ein Teil des Stickstofftetroxyds unzersetzt, indem die gebildete HNO_3 die weitere Zers. hindert.

Kristallwasserhaltige Salze, wie gepulverter Alaun, entfärben gasförmiges Tetroxyd nur langsam. R. Weber. Fügt man zu vielem N_2O_4 wenig W., so wird es durch B. von salpetriger S. tiefgrün. Dulong (*Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 317; *Gilb. Ann.* **58**, (1818)

53); Peligot (*Ann.* 9, (1834) 259; **39**, (1841) 327). Durch Schütteln mit entwässertem $CuSO_4$ wird die Fl. wieder gelb oder rötlich. Semenoff (*Zeitschr. Chem.* **7**, (1864) 129; *J. B.* **1864**, 480). Fügt man zu einer gewissen Menge W. das N_2O_4 in einzelnen Anteilen, so entwickeln die ersten am meisten, die letzten kein NO; das W. färbt sich erst blau, dann grün, endlich pomeranzengelb. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* **1**, (1816) 394; *Gilb. Ann.* 58, (1818) 29). Läßt man zu 2 Mol. N_2O_4, welches auf —20° abgekühlt ist, 1 Mol. H_2O (100 : 9.78) langsam in feinem Strahl fließen, so entw. sich nur wenig NO, und es bildet sich eine untere dunkelgrüne Schicht, N_2O_4 und wenig HNO_2 enthaltend, und eine obere, ein Drittel betragende, grasgrüne Schicht, eine Mischung von salpetriger S. und HNO_3. Bei 2 Mol. N_2O_4 auf 5 Mol. H_2O (100 : 49) bildet sich unter ganz geringer NO-Entw. eine ähnliche obere Schicht und eine untere dunkelblaugrüne, welche nur in dünner Schicht durchsichtig ist und schon beim Ausgießen ins Kochen kommt. Sie fängt, wenn man beide Schichten zusammen destilliert, schon unter 0° an zu kochen, und geht, wenn der Kp. auf 25° gestiegen ist, in die gekühlte Vorlage als N_2O_3 über. Fritzsche (*J. prakt. Chem.* 22, (1841) 21). Noch bei 6 bis 8 Mol. H_2O auf 1 Mol. N_2O_4 werden ohne Entw. von NO grüne oder blaue Fll. erhalten. Peligot.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur entw. 1 Vol. N_2O_4 mit 5 Vol. W. viel NO. Hat diese Entw. aufgehört, so veranlaßt Eintauchen eines Platindrahts neues heftiges Aufbrausen, welches sich beim Erwärmen bis zum Herausschleudern der Fl. steigert. Noch stärkere und anhaltendere Gasentw. als Pt bewirken Fe, Cu, Ag, Messing, welche dabei nur wenig angegriffen werden. Holzsplitter bewirken Aufbrausen, wenn ihnen Luft anhängt, sonst kaum. — Kohle entbindet aus einer Mischung von 1 T. N_2O_4 mit 9 T. Wasser stürmisch NO, ohne daß CO_2 entsteht. Schönbein (*Ann.* (*Pogg.*) 73, (1848) 326; *J. B.* **1847** u. **1848**, 333). — Die Mischung von 1 Vol. N_2O_4 mit 10 Vol. W. erfolgt ebenfalls unter NO-Entw.; die farblose Fl. liefert beim Kochen noch 60 Vol. NO: erst nach einstündigem Kochen, rascher bei Ggw. von Platindraht, hört die Entw. auf. Auch in diesem Gemisch erzeugen die oben genannten Metalle starkes Aufbrausen, während sie von einem Gemisch von 1 Vol. HNO_3 und 10 Vol. W. sehr schwach angegriffen werden. — Tröpfelt man 1 Vol. N_2O_4 in 25 Vol. kochenden Wassers, so entwickelt sich nicht sogleich alles NO. — Ein Gemisch von N_2O_4 mit überschüssiger konz. HNO_3 entwickelt mit W. kein Gas. Schönbein (*Ann.* (*Pogg.*) **73**, (1848) 326). — Gasförmiges Stickstofftetroxyd wird von kaltem W. völlig ohne Gasentw. aufgenommen. Die Lsg. wirkt auf KJ wie HNO_2, selbst dann, wenn sie nachträglich zum beginnenden Sieden erhitzt wird, oder wenn schon anfänglich die Absorption mit W. von 40° ausgeführt wurde. Weber (*Ann.* (*Pogg.*) **130**, (1867) 277). — Gegen Aether verhält sich die wss. Lsg. wie die aus NO und wss. H_2O_2 entstehende Fl. Siehe bei NO. Schönbein.

5. Stickstofftetroxyd oxydiert CO bei gewöhnlicher Temperatur zu CO_2 und verbindet sich zum Teil damit zu einer sehr flüchtigen, durch W. zersetzbaren Fl. Hasenbach (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 1). Zersetzt PH_3 fast gar nicht, Graham. Mit H_2S bildet es S, H_2O und NO, Leconte, fällt aus Schwefelwasserstoffwasser unter NH_3-Bildung S; auch zers. die Verb. wss. NH_3 mit Heftigkeit.

6. Gasförmig mit trocknem SO_2 durch ein stark erhitztes Rohr geleitet, bildet es gelbe, kristallinisch erstarrende Tropfen von Salpetrigpyroschwefelsäureanhydrid; bei nicht genügender Erhitzung des Rohres entweichen die Gase unverändert. R. Weber (*Ann.* (*Pogg.*) **130**, (1867) 277). Nach Hasenbach vereinigt sich Stickstofftetroxyd und SO_2 auch bei gewöhnlicher Temperatur zu Kristallen, vielleicht SO_2,N_2O_4. Bei Ggw. von W. (oder H_2SO_4) entsteht schon in der Kälte Salpetrigschwefelsäure. R. Weber. Die Lsg. von N_2O_4 in CS_2 gibt beim Zusammenbringen mit trocknem SO_2 Bleikammerkristalle. L. H. Friedburg (*Chem. N.* 47, (1883) 52; *J. B.* **1883**, 307).

7. Bezüglich des Verhaltens gegen H_2SO_4 gibt R. Weber (*Ann.* (*Pogg.*) **130**, (1867) 277) an, daß wasserfreie H_2SO_4 das Stickstofftetroxydgas unter B. von „schwefelsaurer Untersalpetersäure" verschluckt. H_2SO_4 von der Dichte 1.8 bis 1.7 nimmt Stickstofftetroxyd auf, ohne sich zu färben, indem wohl Verbb. von H_2SO_4 mit HNO_2 und HNO_3 entstehen, von denen erstere bei Ueberschuß von N_2O_4 kristallisiert. H_2SO_4 von der Dichte 1.5 wird gelb bis grüngelb, solche von D. 1.41 tief grün, von D. 1.31 unter Entw. von NO blau; schwächere H_2SO_4 wird nur vorübergehend gefärbt. — C. A. Winkler (*Zeitschr. Chem.* **1869**, 715; *J. B.* **1869**, 207) fand, daß sich Stickstofftetroxyd im flüssigen wie gasförmigen Zustand mit Schwefelsäurehydrat verbindet. Doch ist die Verb. nur locker, und

es wird beim Erhitzen das Stickstofftetroxyd in unverändertem Zustand wieder entwickelt, oder es findet eine Zerlegung statt in N_2O_3 und Sauerstoff, wobei N_2O_3 mit der H_2SO_4 in chemische Rk. tritt. — C. W. HASENBACH (*J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 1; *J. B.* **1871**, 237) gibt an, daß N_2O_4 auf SO_3 unter B. der ROSE'schen Verb. N_2O_3,SO_3 einwirkt. — G. LUNGE (*Ber.* **15**, (1882) 488) beobachtete, daß sich Stickstofftetroxyd leicht in H_2SO_4 löst und dabei HNO_3 und Nitrosylschwefelsäure bildet: $N_2O_4 + H_2SO_4 = SO_2(OH)(NO_2) + HNO_3$. Nach neueren Unterss. von LUNGE u. WEINTRAUB (*Z. angew. Chem.* **1899**, 393, 417) ist diese Gleichung umkehrbar, was die oben erwähnten Erscheinungen erklärt. Bei der konz. H_2SO_4 ist die Umwandlung des Stickstofftetroxyds in Nitrosylschwefels. die Hauptreaktion; die entgegengesetzte Rk. kommt erst zur Geltung, wenn die Menge der H_2SO_4 im Vergleich zur gebildeten HNO_3 sehr gering ist. Mit steigendem Wassergehalt nimmt aber die Affinität der H_2SO_4 zum N_2O_4 sehr rasch ab, so daß schon bei einer S. von D. 1.65 die Einw. der HNO_3 auf Nitrosylschwefelsäure in den Vordergrund tritt.

8. Jod wirkt bei höherer Temp. nicht ein; Brom mit Stickstofftetroxyd durch ein erhitztes Rohr geleitet erzeugt eine schwarzbraune Fl. (Kp. = 19 bis 20°), 34.7 bis 32.2 % Br enthaltend, vielleicht ein Bromsalpetersäure enthaltendes Gemenge, welches sich beim Destillieren zersetzt. Chlor wirkt kaum auf stark gekühltes N_2O_4; im stark erhitzten Rohr vereinigen sich beide zu Chloruntersalpetersäure. HASENBACH (*J. prakt. Chem.*) [2] 4, (1871) 1). Wss. Jodsäure bildet HNO_3 und freies Jod, GAUTHIER; wss. unterchlorige S. HNO_3 und Chlor. BALARD. — HCl erzeugt ein Gemenge von NOCl und NO_2Cl. GEUTHER u. MICHAELIS (*Ber.* 4, (1871) 766). Wss. HCl entw. NO und bildet Königswasser. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **1**, (1816) 394; *Gilb. Ann.* **58**, (1818) 29).

9. PCl_3 gibt dieselben Prodd. wie mit N_2O_3, nämlich Pyrophosphorsäurechlorid ($P_2O_3Cl_4$), P_2O_5, $POCl_3$, NOCl, N und wenig NO. GEUTHER u. MICHAELIS (*Ber.* 4, (1871) 766). — PCl_5 bildet Chlor, NOCl und $POCl_3$. R. MÜLLER (*Ann.* **122**, (1862) 1). Nach GEUTHER (*Ann.* **245**, (1888) 96) verläuft die Einw. bei —18° sehr lebhaft und es entsteht nur NOCl als faßbares Produkt. — Phosphortrijodid mit Stickstofftetroxyd stark erhitzt gibt Jod und Phosphorsäure. V. THOMAS (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] 5, (1896) 1090; *J. B.* **1896**, 408). — PFl_5 liefert bei —10° ein Additionsprod., PFl_5,N_2O_4, eine weiße, kristallisierte, an der Luft rauchende Masse. E. TASSEL (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1264; *J. B.* **1890**, 500).

BCl_3 gibt B_2O_3 und die Verb. BCl_3,NOCl. A. GEUTHER (*J. prakt. Chem.* [2] 8, (1873) 854; *J. B.* **1873**, 236).

10. Ueber die Einw. von NO auf N_2O_4 siehe bei N_2O_3, d. Bd. S. 262. — Mit P_2O_3 entsteht keine Verb.; dagegen bildet sich P_2O_5 und N_2O_3. THORPE u. TUTTON (*J. Chem. Soc.* (*London*) **59**, (1891) 1019).

11. CS_2 absorbiert reichliche Mengen N_2O_4. L. H. FRIEDBURG (*Chem. N.* **47**, (1883) 52; *J. B.* **1883**, 307). — Nach E. TURPIN (*Ber.* **15**, (1882) 2946) bildet ein Gemisch von gleichen Teilen N_2O_4 und CS_2 einen kräftigen Explosivstoff (Plankastit), der durch Knallquecksilber oder Schießpulver zur Explosion gebracht wird. An freier Luft verbrennt die entzündete Masse mit glänzendem Licht; durch Zusatz von P wird die Leuchtkraft erhöht.

12. D. TOMMASI (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **17**, (1872) 396; *Compt. rend.* **74**, (1872) 987) beschreibt eine Verb. $[(CrO_2)_3,(CrO_3)_2,K_2O]H_2O$, welche er durch Einw. von Stickstofftetroxyd auf siedende Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ in rauchender HNO_3 erhalten haben will.

13. Stickstofftetroxyd verbindet sich direkt unter starker Wärmeentw. mit $SbCl_5$ zu einem festen, hellgelben Körper $3SbCl_5,N_2O_4$, der sich in W. unter Entweichen von etwas NO zersetzt, beim Erwärmen unter teilweiser Zers. verflüchtigt. A. BESSON (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1012; *Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **1**, 771). Auch mit $SbCl_3$ entsteht direkt Verb., beim Erwärmen weniger beständig als die entsprechende Verb. mit NO. — V. THOMAS (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **13**, (1895) 722; *Compt. rend.* **120**, (1895) 1115) gibt an, daß die Dämpfe von Stickstofftetroxyd beim Passieren einer Lsg. von $SbCl_3$ vollständig absorbiert werden; es entsteht eine weiße Fällung der Zus. $Sb_4O_{11}N_2Cl_4$. S. auch V. THOMAS (*Compt. rend.* **123**, (1896) 51). Ueber ähnliche Verbb. oder Additionsprodd. mit $BiCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ siehe A. BESSON (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1012; **123**, (1896) 51; *Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **1**, 771); mit $FeCl_3$, $BiCl_3$. V. THOMAS (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **15**, (1896) 1090); mit $BiCl_3$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, $FeCl_3$, $FeBr_3$ V. THOMAS (*Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 145). Ueber die Einw. auf ZnJ_2, CdJ_2, $ZnBr_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $SbBr_3$, SbJ_3, $FeCl_2$, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2, $CuCl_2$, $CuBr_2$, BiJ_3 etc. siehe V. THOMAS (*Compt. rend.* **123**, (1896) 51; **120**, (1895) 1115; **122**, (1896) 1060; *Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **13**, (1895) 722; **1896**, 1090; *Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 145; *J. B.* **1895**, 634; **1896**, 408; **1897**, 630, 636; **1898**, 257). — Bringt man Stickstofftetroxyd mit Nickelkarbonül, das in Stickstoff verdampft ist, zusammen, oder leitet man die Nickelverb.

in fl. N_2O_4 ein, so entstehen blaue Dämpfe, welche das ganze Gefäß erfüllen. BERTHELOT (*Compt. rend.* **112**, (1891) 1343; *J. B.* **1891**, 518). — Ueber eine Verb. mit Magnesiumphosphat siehe E. LUCK (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 255). — S. auch bei den verschiedenen Metallen.

14. Kalium entzündet sich in der gasförmigen Verb. bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennt mit roter Flamme; Na zers. das Gas ohne Feuererscheinung; Cu, Sn, Hg wirken bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzend; bei Glühhitze erzeugen Cu und Fe Stickoxyd und Metalloxyde. — Läßt man bei —10° überschüssiges, flüssiges N_2O_4 auf Metalle wirken, so werden Nitrate und NO gebildet, welch letzteres mit dem überschüssigen N_2O_4 Stickstofftrioxyd liefert. Nitrit entsteht nicht. R. MÜLLER (*Ann.* **122**, (1862) 1). E. DIVERS u. TETSUKICHI SHIMIDZU (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 630; *J. B.* **1885**, 428) schlossen rektifiziertes flüssiges N_2O_4 mit Hg in mit CO_2 gefüllte Röhren und überließen es während einer Stunde sich selbst. Die überstehende Fl. färbte sich schwach grün, das Hg wurde trübe und teigig, und beim Oeffnen entwich etwas NO. Nach und nach wurde das Hg zu einer weißen Masse von wesentlich $HgNO_3$ und wenig $Hg(NO_3)_2$. Nitrit bildete sich nicht. Fein verteiltes Ag lieferte unter ähnlichen Bedingungen NO und $AgNO_3$; Cu gibt vielleicht $CuNO_3$. — Nach P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **115**, (1892) 236; *J. B.* **1892**, 594) wird Aluminiumfeile selbst bei 500° nicht merkbar angegriffen; Mg-Feile reagiert erst bei dunkler Rotglut unter lebhafter Verbrennung; Zn wird gegen 300° zu ZnO, Pb langsam von 200° an zu basischem Nitrat. Reduziertes Ni gibt bei 250° unter Erglühen NiO, reduziertes Fe unter Erglühen gegen 350° Fe_2O_3; reduziertes Co verbrennt lebhaft zu Co_3O_4; reduziertes Cu wird bei 250° zu schwarzem Oxyd. — Nach GUNTZ (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **7**, (1892) 275; *J. B.* **1892**, 745) entzündet sich pyrophorisches Mn im Gasstrom meistens von selbst. Bei nichtpyrophorischem kann man die Rk. durch gelindes Erhitzen einleiten. Dabei entsteht MnO neben höheren Oxyden des Mn; zugleich wird eine kleine Menge N absorbiert infolge B. von Stickstoffmangan. —

Einige Metalle (Cu, Fe, Ni, Co) absorbieren in fein verteiltem Zustand in der Kälte das Stickstofftetroxyd unter merkbarer Erwärmung und Bildung von „*Nitrometallen*" (Cu_2NO_2; Co_2NO_2; Ni_4NO_2). Bedingung ist, daß das Stickstofftetroxyd von jeder Spur HNO_3 befreit ist, was man dadurch erreicht, daß man es über eine Schicht PbO und P_2O_5 leitet. P. SABATIER und J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **115**, (1892) 236; *Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, (1896) 348; *J. B.* **1892**, 594; **1896**, 411).

15. Metalloxyde bilden mit flüssigem N_2O_4 Nitrate und N_2O_3. R. MÜLLER (*Ann.* **122**, (1862) 1). — Die wss. Alkalien wirken dem W. ähnlich; konz. wss. KOH wird unter schwacher Entw. von NO zu KNO_3 und KNO_2. GAY-LUSSAC. DULONG. — Leitet man gasförmiges Stickstofftetroxyd bei gewöhnlicher Temperatur über Baryt, so wird es langsam absorbiert; bei 200° wird der Baryt glühend und schmilzt ohne Gasentw. zu einem Gemenge von $Ba(NO_3)_2$ und $Ba(NO_2)_2$. DULONG (*Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 317; *Gilb. Ann.* **58**, (1818) 53). — Aus $CaCO_3$ treibt N_2O_4 bei gewöhnlicher Temperatur keine CO_2 aus. R. MÜLLER. —

MnO oxydiert sich gegen 350° zu Mn_2O_3; Ti_2O_3 gegen 300° zu weißer Titansäure; WO_2 gibt unterhalb 300° unter Erglühen gelbe Wolframsäure, gemischt mit etwas blauem Oxyd; V_2O_3 liefert zwischen 300 und 400° gelbbraunes Pentoxyd, Cu_2O bei 300° schwarzes CuO; SnO gibt SnO_2; UO_2 gibt basisches Nitrat, ebenso PbO. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Ann. Chim. Phys.* [7] 7, (1896) 348; *Compt. rend.* **115**, (1892) 236; *J. B.* **1896**, 411; **1892**, 594).

Salze von N_2O_4 mit Basen sind nicht bekannt. Die früher als „untersalpetersaure Salze" betrachteten Verbb. mit PbO sind Doppelsalze von $Pb(NO_2)_2$ und $Pb(NO_3)_2$.

VI. *Physiologische Eigenschaften.* — Riecht eigentümlich süßlich und scharf, schmeckt und reagiert sauer. Zerstört organische Stoffe, färbt die Haut gelb. Die Dämpfe wirken eingeatmet außerordentlich schädlich; sie

veranlassen heftige Entzündungen der Atmungsorgane, welche zum Tod führen können. — Ueber Massenvergiftungen durch Atmen der Dämpfe siehe C. Duisburg (*Z. angew. Chem.* **1897**, 492). —

VII. *Konstitution.* — Als Strukturformeln für das Molekül N_2O_4 kommen in Betracht die Formeln: 1. $O_2N.O.NO$; 2. $O_2N.NO_2$; 3. $ON.O.O.NO$. Am meisten Wahrscheinlichkeit hat die erste dieser Formeln: Exner (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **65**, (1872) 120) entscheidet sich für dieselbe auf Grund der Reaktion: $NO_2Cl + NO_2Ag = AgCl + N_2O_4$. L. Henry (*Bull. de l'Acad. R. de Belgique* [2] **38**, (1874) 1; *J. B.* **1874**, 219) gibt ihr den Vorzug, weil N_2O_4 auf Jodalkyle einwirkt unter Jodausscheidung und B. von Alkylnitraten. Girard u. Pabst (*Bull. Soc. (Paris)* [2] **30**, (1878) 531; *J. B.* **1878**, 223) folgern aus der B. von N_2O_4 beim Erhitzen von Bleikammerkristallen mit KNO_3, daß die Verb. als Nitrosylnitrat ($O_2N.O.NO$) aufzufassen ist. Für die Formel 1 spricht ferner, daß beim Einleiten von Stickstofftetroxydgas in eine Lsg. von Anilin in Benzol glatt Diazobenzolnitrat und W. entsteht. $NO_2.O.NO + H_2N.C_6H_5 = NO_2.O.N : C_6H_5 + H_2O$, Witt (*Tagebl. d. Naturforschervers. zu Baden-Baden* **1879**, 194). Auch erklärt die Struktur 1. am einfachsten den Zerfall in HNO_3 und HNO_2, vorausgesetzt, daß man der salpetrigen S. nicht die Konstitution $O_2N.H$ zuschreibt: $O_2N.O.NO + H.OH = O_2N.OH + NO.OH$.

Für die Formel 3. erklärte sich E. Divers (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 283; *J. Chem. Soc. (London)* **85**, (1904) 110), der im Stickstofftetroxyd ein wahres Peroxyd (Nitrosylperoxyd) erblickt, ferner J. J. Sudborough u. J. H. Millar (*J. Chem. Soc. (London)* **59**, (1891) 270; *J. B.* **1891**, 427). Aus inzwischen hinfällig gewordenen Gründen sprach sich auch V. Meyer (*Ann.* **171**, (1874) 5) für Formel 3. aus.

Günsberg (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **68**, (1873) 498), der die salpetrige S. $NO_2.H$ formuliert, nimmt die Formel 2 an und drückt die Reaktion des N_2O_4 mit W. durch die Gleichung $\begin{matrix}NO_2\\|\\NO_2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\} O + \begin{matrix}NO_2\\|\\H\end{matrix}$ aus.

Für die Konstitution, bzw. die Natur der Moleküle NO_2 kommen zwei Möglichkeiten in Frage. Entweder man nimmt, wie Piloty u. Schwerin (*Ber.* **34**, (1901) 1884), an, daß der Stickstoff in diesen Molekeln vierwertig ist, oder man betrachtet die Verb. als im Besitze einer freien Valenz, die dann entweder dem Stickstoffatom oder einem Sauerstoffatom zukommt, wie sich das durch die Formulierung $-N\begin{matrix}/\!\!/ O\\ \diagdown O\end{matrix}$ und $N\begin{matrix}=O\\-O-\end{matrix}$ ausdrücken läßt. Sudborough u. Miller (*J. Chem. Soc. (London)* 59, (1891) 270) sprechen sich für die Formulierung $N\begin{matrix}=O\\-O-\end{matrix}$ aus. — Siehe auch L. Spiegel („Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbb." 1903). — E. Divers (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 283; *J. Chem. Soc. (London)* 85, (1904) 110) nimmt in der Verb. NO_2 ein einwertiges Sauerstoffatom an und formuliert $N\begin{matrix}=O\\-O\end{matrix}$.

VIII. *Analytisches.* — Größere Mengen der Verb. sind an der braunroten Farbe der Dämpfe, welche mit wachsender Temperatur an Intensität zunimmt, sowie an ihrem eigenartigen Geruch zu erkennen. Kleine Mengen, mit W. oder Alkali behandelt, erzeugen beim Schichten ihrer Lsg. über ein Gemisch von gepulvertem Ferrosulfat und konz. H_2SO_4 eine lila gefärbte Zone. Ogier (*Analyse des gaz*, 86). Die quant. Best. kann mittels Ferrosulfatlsg. ausgeführt werden.

H. Stickstoffpentoxyd, Salpetersäureanhydrid, N_2O_5.

Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **28**, (1850) 241; *J. B.* **1849**, 256; *J. prakt. Chem.* **47**, (1849) 185; **49**, (1850) 407).

Odet u. Vignon (*Compt. rend.* **69**, (1869) 1142; **70**, (1870) 96; *Ber.* 2, (1869) 714); *J. prakt. Chem.* **108**, (1869) 313).

R. Weber (*J. prakt. Chem.* [2] **6**, (1872) 342; *Ann. (Pogg.)* **147**, (1872) 113).

Berthelot (*Bull. Soc. (Paris)* [2] **21**, (1874) 53; *Compt. rend.* **78**, (1874) 1173; **90**, (1880) 779; *Ann. Chim. Phys.* [5] **6**, (1875) 145; *J. B.* **1874**, 113, 220; **1875**, 74; **1880**, 117).

Dumas (*Compt. rend.* **28**, (1849) 323; *J. B.* **1849**, 257).

I. *Vorkommen.* Auf Grund verschiedener Unregelmäßigkeiten im physikalischen Verhalten hochkonzentrierter HNO_3 halten Veley u. Manley (*Chem.-Ztg.* 29, (1905) 1217) es für möglich, daß 100%ige HNO_3 ein Gemisch von HNO_3, N_2O_5 und H_2O ist.

II. *Bildung und Darstellung.* — 1. Man zersetzt $AgNO_3$ durch Chlor und verdichtet die entstehenden Gase durch starkes Abkühlen: $2AgNO_3 + 2Cl = N_2O_5 + 2AgCl + O$. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **28.** (1850) 241; *J. B.* **1849**, 256; *J. prakt. Chem.* **47**, (1849) 185; **49**, (1850) 407). Das $AgNO_3$ muß kristallisiert, frei von überschüssiger S. sein und ist, wie auch die Apparate, im CO_2-Strom bei 180° zu trocknen. Man bringt es (etwa 500 g) in eine im Wasserbade stehende U-Röhre. Mit dieser verbunden wird eine zweite, kugelig aufgeblasene U-Röhre, welche man in eine Kältemischung von —21° stellt. In letztgenannter U-Röhre sammelt sich das N_2O_5 sowie anfangs auftretendes NO_2Cl. Man läßt das Chlorgas sehr langsam (nicht mehr als 2.5 l in 24 Stunden) zutreten, indem man es aus einem damit gefüllten Ballon durch H_2SO_4 verdrängt. Die Operation wird bei 55 bis 60° vorgenommen; zeitweilig wird das Silbersalz auf 95° erwärmt. Zuletzt verstopfen die Kristalle des N_2O_5 die Röhren. Alle Verbindungen des Apparates durch Kork oder Kautschuk sind zu vermeiden. H. Deville. Man kann die Glasröhren verbinden, indem man ein Rohr in das erweiterte Ende des anderen steckt, den Zwischenraum mit Asbest ausfüllt und mit Paraffin dichtet. Odet u. Vignon (*Compt. rend.* **69**, (1869) 11).

2. Man leitet gasförmiges NO_2Cl bei 60 bis 70° über $AgNO_3$ und fängt das Reaktionsprodukt in einer gekühlten Vorlage auf: $AgNO_3 + NO_2Cl = N_2O_5 + AgCl$. Odet u. Vignon (*Compt. rend.* **69**, (1869) 1142; *J. prakt. Chem.* **108**, (1869) 313). Auch bei Darstellung 1. geht die B. von NO_2Cl derjenigen von N_2O_5 voraus.

3. Durch wiederholte Dest. eines Gemisches starker HNO_3 mit konz. englischer H_2SO_4 wird konzentrierteste HNO_3 bereitet und die darin enthaltene salpetrige S. durch gelindes Erwärmen und Einleiten trockner Luft möglichst beseitigt. Diese S. bringt man in ein gekühltes Becherglas und fügt sehr vorsichtig unter Umrühren P_2O_5 hinzu. Die Temperatur muß möglichst niedrig gehalten werden; deshalb darf P_2O_5, das unter lebhaftem Zischen aufgenommen wird, zuerst nur in kleinen Anteilen zugegeben werden. Wird diese Vorsicht versäumt, so bilden sich reichliche Mengen brauner nitroser Dämpfe, die andernfalls nur in geringer Menge entstehen. Der Prozeß ist beendet, wenn beim Zusatz von P_2O_5 keine erhebliche Erwärmung mehr erfolgt und sich P_2O_5 in der dickflüssig gewordenen Masse unverändert erhält. Dann wird der sirupdicke Inhalt des Becherglases in eine tubulierte Retorte gebracht und ein am Retortenhals eng anschließender Kolben vorgelegt. Zuerst wird bei gelinder Wärme der flüchtigste Teil des Retorteninhalts abdestilliert, wobei die Vorlage nur mit kaltem W., nicht mit Kältemischung gekühlt wird. Es entw. sich braune Dämpfe, und im Halse der Retorte erscheinen ölige Tropfen. Die Dest. wird solange fortgesetzt, als die letzteren übergehen. Das Destillat besteht aus zwei nicht mischbaren, etwas verschieden gefärbten Fll. Man trennt beide und kühlt die leichtere, tief orangerote, mit Eis ab. Sie trübt sich dann und es sondert sich aus ihr eine geringe Menge einer hell gefärbten Fl. ab, von welcher sie durch nochmaliges Dekantieren getrennt wird. Diese Fl. wird nun in ein dünnwandiges, enges Stöpselrohr gegossen und mit Eis oder Kältemischung gekühlt. Es überzieht sich dann die Wandung mit einer festen Kruste von gut ausgebildeten, zuweilen fünf bis sechs mm langen, prismatischen, gelblich gefärbten Kristallen, welche von einer tief orangeroten Fl. umgeben sind. Man gießt von den Kristallen ab, schmilzt dieselben bei möglichst gelinder Wärme, kühlt neuerdings und gießt von der wieder abgesonderten Mutterlauge ab. R. Weber (*J. prakt. Chem.* [2] **6**, (1872) 342; *Berl. Akad. Ber.* **1872**, 454; *Ann.* (*Pogg.*) **147**, (1872) 113; *J. B.* **1872**, 194). — Nach Berthelot (*Bull. Soc. (Paris)* [2] **21**, (1874) 53) trägt man in Salpetersäure, HNO_3,

welche mit Eis und Kochsalz gekühlt ist, etwas mehr als das gleiche Gewicht P_2O_5 in kleinen Portionen vorsichtig ein, sodaß die Temperatur nie über 0° steigt und bringt die dicke Masse in eine weite Retorte. Man destilliert nun äußerst langsam und vorsichtig und kühlt die Retorte sofort, wenn die M. übersteigen will. Es geht dann N_2O_5 in ganz reinem Zustand über und kodensiert sich in der Vorlage zu großen weißen Kristallen. Gegen Ende der Dest. geht etwas Fl. (Weber's Hydrat $2N_2O_5,H_2O$) über. 150 g HNO_3 geben 80 g Anhydrid. Man kann das Prod. in mit Stöpseln verschlossenen Flaschen, welche man unter eine Glocke mit H_2SO_4 stellt, aufbewahren, muß es aber vor der zersetzenden Wirkung des Lichtes schützen. — J. Giersbach u. A. Kessler (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 676) ermittelten, daß die von Weber (s. oben) bemerkte heftige Rk. zwischen P_2O_5 und HNO_3 nur dann eintritt, wenn das Säurehydrat noch erhebliche Mengen W. enthält. Fast wasserfreie HNO_3 (D = 1.525) mischt sich mit P_2O_5 ohne fühlbare Erwärmung.

4. Nach D. Helbig (*Atti Accad. dei Lincei* (*Roma*) [5] **11**, (1902) II. 311; **12**, (1903) I. 211) gibt N_2O_4 mit Ozon die Verb. N_2O_5. —

III. *Eigenschaften.* — Durchsichtige, farblose, stark glänzende rhombische Säulen von 60 und 120°, und davon sich ableitende sechsseitige Säulen. Deville. Bei niederer Temperatur hart, trocken, läßt sich zerbröckeln und adhäriert wenig an der Gefäßwand. Bei 15 bis 20° ist es mehr oder weniger gefärbt, in der Kältemischung fast farblos. — Verflüchtigt sich äußerst leicht; aus seinen Dämpfen bilden sich an den kälteren Stellen des Rohres oft schön ausgebildete, klare prismatische Kristalle. R. Weber. — Schmilzt bei 29 bis 30° (Deville), bei ca. 30° (Weber); beginnt bei 45 bis 50° zu sieden, wobei gefärbter Dampf entwickelt wird. Geschmolzen bleibt das N_2O_5 lange flüssig, erstart aber sofort beim Einbringen eines Glassplitters oder eines Kristalls. Es hat geschmolzen eine weit dunklere Farbe als in festem Zustand, und stößt unter Zers. braune Dämpfe aus. D. = ca. 1.64. Weber. — Bildungswärme:

$$N_2 + 5\,O = N_2O_5 \text{ (Gas)} - 1200 \text{ Kal.}$$
$$N_2 + 5\,O = N_2O_5 \text{ (flüssig)} + 3600 \text{ Kal.}$$
$$N_2 + 5\,O = N_2O_5 \text{ (fest)} + 11800 \text{ Kal.}$$
$$N_2 + 5\,O = N_2O_5 \text{ (gelöst)} + 28600 \text{ Kal.}$$

Berthelot (*Compt. rend.* **90**, (1880) 779; *J. B.* **1880**, 117). S. auch Berthelot (*Compt. rend.* 78, (1874) 99, 162, 205: *Ann. Chim. Phys.* [5] **6**, (1875) 145). Thomsen (*Thermochem. Unterss.* 2, (1884) 199).

Bei + 8° nicht übersteigender Temperatur und im zerstreuten Licht sind die Kristalle ein Monat lang haltbar; auch bei 25° in der Aprilsonne zersetzen sie sich nicht sofort, aber in beiden Fällen schmelzen sie und explodieren zuletzt unter Zerfall in Stickstofftetroxyd und Sauerstoff. Deville. — Im Glasrohr eingeschlossene, freiwillig geschmolzene Kristalle verpufften beim Einbringen des Rohrs in eine Kältemischung. Dumas (*Compt. rend.* 28, (1849) 323; *J. B.* **1849**, 257). — Nach R. Weber lassen sich die Kristalle bei 10° Luftwärme ohne erhebliche Aenderung mehrere Tage aufbewahren. — Zerfließt sehr rasch an der Luft und löst sich unter starker Wärmeentw., ohne Auftreten von Gasen, in W. zu farbloser wss. HNO_3. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 28, (1850) 241; *J. B.* **1849**, 256). Nach Weber verbindet es sich wie SO_3 mit W. unter sehr heftiger Rk.; bei nicht sehr großem Ueberschuß von W. findet dabei teilweise Zers. statt unter Entw. brauner Dämpfe.

Bildet mit trockenem NH_3 Stickstofftetroxyd und ein weißes Salz, welches ganz oder fast ganz aus NH_4NO_3 besteht. Deville.

Schwefel veranlaßt sofort Entw. brauner Dämpfe und B. eines weißen

Sublimates, welches sich wie eine Verb. von SO_3 und N_2O_3 verhält. — Phosphor verbrennt im gelinde erwärmten Anhydrid mit großem Glanze. — Kohle wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch wenn das N_2O_5 zum Sieden erhitzt ist, ein. In den Dämpfen des Anhydrids dagegen verbrennt die partiell entzündete Kohle mit blendendem Licht wie in reinem O. — Die Metalle verhalten sich meist passiv gegen N_2O_5. Kalium und Natrium verbrennt dagegen mit großem Glanze darin. Mg wird nur wenig angegriffen. — Auf manche organischen Substanzen wirkt es mit äußerster Heftigkeit. R. Weber (*J. prakt. Chem.* [2] **6**, (1872) 342; *Ann.* (*Pogg.*) **147**, (1872) 113; *Berl. Akad. Ber.* **1872**, 454. *J. B.* **1872**, 194).

IV. *Konstitution.* — Bei Annahme von fünfwertigem N wird die Struktur durch die Formel $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!\geqslant\!N-O-N\!\leqslant\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ wiedergegeben. — Bei Annahme von dreiwertigem N kann die Verb. entweder $O=N-O-O-O-N=O$ oder

$$\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!\!>N-O-N<\!\!\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$$

formuliert werden. — L. Spiegel („*Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbb.*“ *Braunschweig* 1903) formuliert auf Grund der leichten Abgabe von Sauerstoff, welche für N_2O_5 charakteristisch ist, unter Annahme der von ihm definierten „Neutralvalenzen“:

$$\begin{matrix}O=N-O-N=O\\ \begin{matrix}\| & & \|\\ (+\,-)(-\,+) & & (+\,-)(-\,+)\\ \| & & \|\\ O & & O\end{matrix}\end{matrix}$$

V. *Analytisches.* — Deville führte die Analyse aus, indem er die Dämpfe der Verb. über rotglühendes Cu leitete und die Menge des gebildeten N bestimmte.

			H. Deville. Mittel (2).
2 N	28	25.93	25.65
5 O	80	74.07	74.35
N_2O_5	108	100.00	100.00

J. Salpetersäure, HNO_3.

Cavendish (*Crells Ann.* **1**, (1786) 99).
Mitscherlich (*Ann. Pogg.* **18**, (1830) 12; *Berz. J. B.* **11**, 70).
Pelouze (*Ann Chim. Phys.* **77**, (1811) 51; *Berz. J. B.* **22**, 53).
Pfligot (*Compt. rend.* **47**, (1858) 1038; **53**, (1861) 209).
Millon (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 349; *Compt. rend.* **59**, (1864) 232).
Bence Jones (*Phil. Trans.* **1851**, 2, 399; *Ann.* **82**, (1852) 368).
Böttger (*J. prakt Chem.* **73**, (1858) 494; **85**, (1862) 396).
A. W. Hofmann (*Ann.* **113**, (1860) 140; *Ber.* **3**, (1870) 363).
Schönbein (*J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 129; **75**, (1858) 103; **84**, (1861) 193; **88**, (1863) 460; **92**, (1864) 152; **105**, (1868) 206; *Ann.* (*Pogg.*) **73**, (1848) 326; **100**, (1857) 12).
Goppelsröder (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 198; **4**, (1871) 139, 155, 383; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 1, 177, 178; *Ann.* (*Pogg.*) **115**, (1862) 125).
Troost u. Hautefeuille (*Compt. rend.* **73**, (1871) 378; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **16**, (1871) 218).
Berthelot (*Compt. rend.* **75**, (1872) 207, 363; **87**, (1878) 162, 671; **90**, (1880) 779; **98**, (1884) 1506; **108**, (1889) 543; **110**, (1890) 109; **127**, (1898) 83; **130**, (1900) 1345, 1430, 1662; **133**, (1901) 659; *Ann. Chim. Phys.* [5] **9**, (1876) 161; **14**, (1878) 441; [7] **15**, (1898) 325).
Berthelot u. André (*Compt. rend.* **99**, (1885) 355, 403, 408, 591, 683).
Berthelot u. Péan de St. Gilles (*Bull. Soc.* (*Paris*) **5**, (1863) 491).

Boussignault (*Compt. rend.* **95**, (1882) 1121).
Warington (*J. Chem. Soc.* (*London*) **33**, (1878) 44; **35**, (1879) 429; **45**, (1884) 637; **55**, (1889) 537; **59**, (1891) 484; *Chem. N.* **36**, (1877) 263; **44**, (1881) 217; **54**, (1886) 228).
Muntz u. Schlösing (*Compt. rend.* **84**, (1877) 301; **85**, (1877) 1018; **89**, (1879) 891, 1074).
Thomsen (*Ber.* 5, (1872) 181; **6**, (1873) 697, 710; 7, (1874) 772; **12**, (1879) 2062; *Ann.* (*Pogg.*) **138**, (1869) 65).
G. Lunge (*Handb. der Sodaindustrie;* 2. Aufl. 1893. — *Chem. Ind.* 8, 2; *Ber.* **11**, (1878) 1229).
G. Lunge u. Lyte (*Ber.* 27, (1894) 681).
G. Lunge u. Rey (*Z. angew. Chem.* **1891**, 165).
G. Lunge u. Marchlewski (*Z. angew. Chem.* **1892**, 10).
O. Guttmann („*Die Industrie der Explosivstoffe*" 1895. — *Z. angew. Chem.* **1890**, 507, 700; **1891**, 238; **1893**, 37; *Chem. Ztg.* **19**, (1895) 171; *J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 203).
O. Guttmann u. Rohrmann (*Z. angew. Chem.* **1892**, 552).
F. Valentiner (*Z. angew. Chem.* **1892**, 526; *Ber.* 25, (1892) 878).
O. N. Witt (*Chem. Ind.* 28, (1905) 701).
Veley u. Manley (*Proc. R. S.* **62**, (1898) 223; **68**, (1901) 128).
Ilosvay de Ilosva (*Ber.* 28, (1895) 2031; *Bull. Soc.* (*Paris*) [3] 2, (1889) 351).
P. T. Austen (*Americ. Chem. J.* **11**, 172; *Chem. N.* **59**, (1889) 208; *Monit. sc.* [4] 3, 838).
L. Spiegel („*Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbb.*" *Braunschweig* 1903).

I. Salpetersäure.

Syn.: Scheidewasser.

I. *Geschichtliches.* — Die Salpetersäure war vielleicht schon den alten Aegyptern bekannt. Der arabische Alchimist Geber (IX. Jahrhundert) stellte durch Erhitzen eines Gemenges von KNO_3, $CuSO_4$ und Alaun eine Fl. (aqua dissolutiva) her, die im wesentlichen aus derselben bestand. — An Stelle des Namens „aqua dissolutiva" traten später die Bezeichnungen: Aqua fortis, Scheidewasser; Spiritus nitri acidus; Acidum nitri. — Die erste genaue Bestimmung der Zusammensetzung führte 1816 Gay-Lussac aus. —

II. *Vorkommen.* — Die freie S. findet sich in der Natur wahrscheinlich gar nicht oder nur in sehr geringer Menge. Goppelsröder (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 198; **4**, (1871) 139, 383) glaubt sie in meteorischen Niederschlägen beobachtet zu haben. Emmerling (*Ber.* **5**, (1872) 780) nimmt ihre Anwesenheit in Pflanzen an, in welchen sie aus dem Kalk- oder Alkalisalz durch Oxalsäure vielleicht in Freiheit gesetzt sein könnte. —

Dagegen kommen salpetersaure Salze des NH_4, K, Na, Ca, Mg, Al und Fe sehr verbreitet auf der Oberfläche der Erde vor, besonders dort, wo organische Stoffe verwest sind. Die größte Ansammlung von Nitrat, die man kennt, befindet sich an der Westküste von Südamerika in der Wüste Atakama (siehe unter „Chilisalpeter"). Auch viele Höhlen der Cordilleren (Venezuela) enthalten Lager von Salpetererde. — Ferner befindet sich ein beträchtliches Lager von stark salpeterhaltiger Erde (ca. 3 % Nitrate) auf dem linken Ufer des Amu-Darja im Gebiet des Chanats von Chiwa. Ljubawin (*Journ. russ. phys. Ges.* **1884**, I, 617). Nach W. Knop („*Kreislauf des Stoffes*", *Leipzig* 1868; siehe das. 2, 58 eine Zusammenstellung der wichtigsten Unterss. über das Vorkommen der HNO_3 im Wasser und Erdboden) enthalten Ackererden im Kilogramm 1 bis 10 mg Salpetersäure (berechn. als N_2O_5).

Die meteorischen Niederschläge enthalten wechselnde Mengen von NH_4NO_3, im Liter $^1/_{10}$ bis 1 mg, manchmal sogar 5 bis 6 mg. Nach Liebig enthalten Gewitterregen regelmäßig NH_4NO_3; nach J. F. Heller (*Schmidt's Jahrb. d. ges. Medizin* **73**, (1851) 3; *J. B.* **1851**, 329) kommt diese Verb. unabhängig von Gewittern im Regen und Hagel vor. Nach Goppelsröder (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 198; **4**, (1871) 155) enthielt Regenwasser zu Basel im Liter bis zu 13.6 mg, Schneewasser 1.6 bis 7 mg Salpeters. (ber. als N_2O_5). S. auch Goppelsröder (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 1, 177, 178; *J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 212; **4**, (1871) 139, 383); Bechi (*Ber.* **6**, (1873) 1203 Corresp.). — Nach Chabrier (*Compt. rend.* **73**, (1871) 485, 1273) überwiegt bei ruhiger Luft im Regenwasser die salpetrige S., bei Stürmen die HNO_3. Während eines Teiles des Winters und während des ganzen Frühjahrs ist nach Chabrier nur salpetrige S., keine HNO_3 enthalten. In den Tropen ist nach Muntz u. Marcano (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1062; *J. B.* **1889**, 2710) der Gehalt besonders groß. — S. auch Boussingault (*Compt. rend.* **95**, (1882) 1121; *J. B.* **1884**, 1529); Warington (*J. Chem. Soc.* (*London*) **55**, (1889) 537; *J. B.* **1889**, 2710). — Quell-, Fluß-, Teich-, Brunnen- und Drainwasser enthält nach W. Knop im Liter 1 bis 10 mg, das W. der Seen nur 0.1 bis 0.01 mg. Spätere Unterss. ergaben viel höhere Befunde. Goppelsröder (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 198; **4**, (1871) 155) fand im Quellwasser 1.0 bis 44.4 mg, im Brunnenwasser

40 bis 129 mg, im Grundwasser 1.5 bis 400 mg, im Rheinwasser 13.5 bis 15.5 mg N_2O_5. Ueber den Gehalt des W. der Seine, Rhone und Marne vgl. TH. SCHLÖSING (*Compt. rend.* **123**, (1896) 919; *J. B.* **1896**, 2071). Ueber den Gehalt der Wasserproben von verschiedenen Höhenlagen der Alpen siehe BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **95**, (1882) 1121; *J. B.* **1884**, 1529). — Auch Quellwasser, welches nicht mit tierischen Stoffen oder Ackererde in Berührung kam, enthält Nitrat, zuweilen sogar reichlicher als Regenwasser. CH. EKIN (*J. Chem. Soc.* (*London*) [2] **9**, (1871) 64; *C.-B.* **1871**, 325). — In einer Harzburger Mineralquelle ist nach OTTO u. TROEGER (*Arch. Pharm.* **237**, 149) 0.0051 g Nitrat in 1 l enthalten. JOHN (*Jahrb. geol. Reichsamt* (*Wien*) **48**, 375) fand in Mineralwässern, die zum Teil Hochmooren entstammten, bis zu 0.5215 g. — Auch Meerwasser enthält Nitrate. — Ueber das Vorkommen von HNO_3 in der Luft siehe ILOSVAY DE ILOSVA (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] 2, (1889) 666; *J. B.* **1889**, 403). Ueber die Einw. der Sonne auf den Gehalt der Luft an Salpetersäure vgl. J. STOKLASA (*Biederm. Centr.* **18**, (1889) 721; *J. B.* **1889**, 2637). —

Die Nitrate gehen aus dem Boden in die Pflanzen über, ohne sich in ihnen neu zu bilden. DESSAIGNES (*J. Pharm.* [3] **25**, (1854) 28; *J. B.* **1854**, 649); VAUDIN (*J. Chim. méd.* **8**, 674; **9**, 321). Die Salpeters., hauptsächlich als $Ca(NO_3)_2$, ist unter den natürlichen Verhältnissen das allgemeinste stickstoffhaltige Nahrungsmittel der Pflanzen. W. KNOP. Runkelrüben verwandeln beim Wachsen Nitrite in Nitrate. GOPPELSRÖDER (*Ann.* (*Pogg.*) **115**, (1862) 125). Der Gehalt der Pflanzenblätter an Salpetersäure beträgt, auf Trockensubstanz und KNO_3 bezogen, 0.68 bis 2.77 %, FR. SCHULZE (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 289; *J. B.* **1863**, 662); er beträgt, auf N_2O_5 bezogen, 0.088 bis 1.01 % der frischen Pflanzen, in den Stengeln der an HNO_3 reichsten Pflanzen Borago officinalis und Lepidium sativum 11.27 und 10.12 % der Trockensubstanz. Liliaceen und Irideen sind im Herbst frei von Salpeters., Zwiebeln enthalten im Sommer Salpeters., welche durch Oxydation von NH_3 in der Pflanze entstanden ist und im Herbst wieder zu NH_3 wird. Erbsen, die nur mit Ammoniumsalzen gedüngt sind, enthalten Nitrate. HOSAEUS (*Arch. Pharm.* [2] **122**, 198; **124**, 13; **127**, 237; *J. B.* **1865**, 625; **1866**, 687). — Siehe auch BERTHELOT (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1506); BERTHELOT u. ANDRÉ (*Compt. rend.* **99**, (1884) 355, 403, 428, 591, 683); BOUTIN (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1515; *J. B.* **1876**, 869); SERNO (*Landw. Jahrb.* **18**, (1889) 877; *J. B.* **1889**, 2088).

Nitrate finden sich ferner in den Ausscheidungen des Tierkörpers: Im Urin sind stets nachweisbare, manchmal sogar recht bedeutende Mengen enthalten. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **92**, (1864) 152); GOPPELSRÖDER (*Ann.* (*Pogg.*) **115**, (1862) 125); R. WARINGTON (*J. Chem. Soc.* (*London*) **45**, (1894) 637; *J. B.* **1884**, 1529). Der Schweiß und der Speichel enthält ebenfalls Nitrate. RÖHMANN (*Z. physiol. Chem.* **5**, 233); C. WURSTER (*Ber.* **22**, (1889) (1901). Nach WEYL (*Arch. f. path. Anat.* **96**, 462) sind diese Vorkommen in dem Nitratgehalt der Nahrungsmittel begründet. Nach BENCE-JONES (*Ann. Chim. Phys.* [3] **35**, (1852) 175) dagegen bildet sich beim Lebensprozeß die Salpeters., und zwar entweder durch Verbrennung von stickstoffhaltigen organischen Substanzen, oder direkt aus Stickstoff, der zusammen mit dem Sauerstoff in den Blutkreislauf eintritt.

III. *Bildung.* A. *Auf rein chemischem Wege.* 1. *Aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasser.* α) *Unter dem Einfluss elektrischer Entladungen.* — Ein über W. oder wss. KOH befindliches Gemenge von 3 Vol. N und 7 Vol. O (richtiger 2 Vol. auf 5 Vol.) verdichtet sich bei wochenlangem Durchschlagen elektrischer Funken zu HNO_3 bzw. KNO_3. CAVENDISH (*Crells Ann.* **1**, (1786) 99). — Platindraht in einem Gemenge von N, O und H durch den galvanischen Strom zum Schmelzen erhitzt, erzeugt HNO_3. Lufthaltiges W. bildet bei der Elektrolyse am negativen Pol NH_3, am positiven Pol Spuren von HNO_3. DAVY. — SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 193) erklärt die B. der HNO_3, indem er annimmt, daß zunächst der Sauerstoff in Ozon übergeht, daß dieses dann den Stickstoff in Stickstofftetroxyd überführt, welches sich in Ggw. von W. in HNO_3 und NO umsetzt. Gegen die Richtigkeit dieser Annahme sprechen Beobachtungen von CARIUS (*Ber.* **3**, (1870) 697), welcher zeigte, daß Ozon weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur auf N einwirkt.

Der Induktionsfunkenstrom erzeugt in trockener atmosphärischer Luft schon nach wenigen Minuten nitrose Dämpfe, noch rascher bei Ggw. von Wasser. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **73**, (1858) 494; *J. B.* **1858**, 102); PERROT (*Compt. rend.* **49**, (1859) 204; *J. B.* **1859**, 35); H. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann.* **113**, (1860) 140). — Nach MEISSNER („*Ueber den Sauerstoff*", *Hannover* 1863) wird in trockener atmosphärischer Luft sowohl bei Einwirkung von Funken wie von dunklen Entladungen nur Ozon gebildet, in feuchter Luft auch Stickstofftetroxyd, das von W. in der genannten Weise zerlegt wird. Elektrisch ozonisierte Luft, durch W. geleitet, erzeugt freie HNO_3. — Läßt man feuchte Luft bei 100° durch einen BERTHELOT'schen Ozonisator streichen, so bilden sich 0.018 g HNO_3 im Liter Luft. Siehe auch LAWES, GILBERT u. PUGH (*Agrikulturchem.* MEYER. **1**, (1871) 161); DE LUCA (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1856) 360; *J. B.* **1855**, 318); CLOEZ (*Compt. rend.* **41**, (1855) 935; *J. B.* **1855**, 318); KOWALSKY (*Chemikerkongress* (*Berlin*) 1903); HAUTEFEUILLE u. CHAPPUIS (*Compt. rend.*

92, (1881) 134); ferner unter „Technische Darst. der HNO_3". — Ueber einen Apparat zur Demonstration siehe R. SELLENTIN (*Z. phys. u. chem. Unterr.* 9, (1897) 136; *J. B.* **1897**, 437). —

β) Bei lebhaften Verbrennungen und langsamen Oxydationen. — 1) Beim Verbrennen eines Gemenges von überschüssigem H, O und N entsteht NH_4NO_3. TH. SAUSSURE. — 14 Vol. H und 1 Vol. N in O verbrannt, erzeugen HNO_3. BERZELIUS. — Bei der Verpuffung eines Gemenges von Luft und Knallgas im Eudiometer entsteht stets HNO_3, wenn man auf 26 bis 64 Vol. brennbares Gas weniger als 100 Vol. Luft anwendet; bei 3 bis 5 Vol. Knallgas auf 1 Vol. Luft bildet sich soviel HNO_3, daß das Hg zu Kristallen von $HgNO_3$ wird. BUNSEN (*Gasometr. Methoden, Braunschweig* 1857 Seite 63). Im offenen mit O gefüllten Kolben bei Luftzutritt verbrennender Wasserstoff bildet bald salpetrige S. und HNO_3. KOLBE (*Ann.* **119**, (1861) 176; *J. B.* **1861**, 154); A. W. HOFMANN (*Ber.* **3**, (1870) 363). Ueber die B. von HNO_3 beim Verbrennen von H bei verschiedenen Drucken siehe BERTHELOT (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1662; *C.-B.* 1900, II, 161).

Bei der Verbrennung von Kohlenstoff in Sauerstoff mit 8 % N wird bei konstantem Volumen bei amorphem Kohlenstoff auf 106 Mol. CO_2 1 Mol. HNO_3, bei Graphit nur ein Fünftel und bei Diamant nur ein Drittel dieser Menge gebildet. Nebenbei entsteht auch eine Spur NH_3. Bei konstantem Druck läßt amorpher Kohlenstoff 1 Mol. HNO_3 auf 4000 Mol. CO_2 und beim Ueberleiten von Luft nur 1 Mol. auf 36000 Mol. CO_2 entstehen. — Die Verbrennung von Schwefel, liefert neben Spuren NH_3 bei konstantem Volumen 1 Mol. HNO_3 auf 500 Mol. SO_2; dieser Betrag sinkt, wenn der Druck konstant gehalten wird und wenn die Verbrennung unter Ueberleiten von Luft stattfindet, in geringerem Grade als beim Kohlenstoff. BERTHELOT (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1345, 1430, 1662; *C.-B.* 1900, II. 11, 161). — Die Verbrennung von 1 g Mg liefert 0.1 g HNO_3. MÜNTZ u. AUBIN. Beim Verbrennen von Fe und von Zn beobachtete BERTHELOT (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1662; *C.-B.* 1900, II, 161) keine B. von HNO_3. Beim Brennen von Alkohol, Wachs, Leuchtgas und anderen organischen Verbb. an der Luft beobachtete die B. von HNO_3 als erster BENCE JONES (*Phil. Trans.* **1851**, 2, 399; *J. B.* **1851**, 323). Vgl. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **85**, (1862) 396; *J. B.* **1861**, 153); A. FIGUIER (*C.-B.* **1886**, 377). Ueber die B. von HNO_3 beim Brennen der Nernst-Lampe siehe E. ROSSI (*Gaz. chim.* **35**, (1905) I. 89; *C.-B.* 1905, I. 1525). — L. T. WRIGHT (*Chem. N.* **38**, (1878) 240; *J. B.* **1878**, 221) führt die B. von HNO_3 und von salpetriger S. bei Verbrennungen auf NH_3-Gehalt der Luft zurück.

Bei der langsamen Oxydation von Phosphor. HELLER. A. R. LEEDS (*Pharm. J. Trans.* [3] **11**, (1883) 1068; *J. B.* **1883**, 158). Vgl. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **88**, (1863) 460; **105**, (1868) 206); ZABELIN (*Ann.* **130**, (1864) 54). — BERTHELOT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 543; *Ber.* **22**, (1889) 286 Ref.) beobachtete beim Aufbewahren von Aethyläther B. von HNO_3 unter dem Einfluß von Licht und Luft.

Hohe Temperatur allein vermag die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff nicht herbeizuführen. Leitet man ein Gemisch von N und O durch eine glühende Röhre, so entsteht keine Salpeters.; auch nicht, wenn die Röhre Platinschwamm oder Platinschwarz enthält. Beim Ueberleiten von trockenem oder feuchtem N über glühenden Braunstein bildet sich ebenfalls keine HNO_3. KUHLMANN (*Ann.* **29**, (1839) 272; **39**, (1841) 319). Auch bei 50 Atmosphären Druck bleibt ein Gemenge von 2 Vol. Stickstoff und 5 Vol. Sauerstoff unverbunden. LAROCHE (*Schweigg. J.* **1**, 123, 172). — Ueber die Arbeiten von NERNST u. A. siehe den Nachtrag.

2) *Aus NO, N_2O_3, N_2O_4 (bzw. NO_2).* — In Berührung mit W. und genug Sauerstoff gehen diese Verbb. völlig in HNO_3 über; dagegen bildet bei Abwesenheit von W. und von Basen auch überschüssiger Sauerstoff nur Stickstofftetroxyd. Vgl. dagegen V. HARCOURT (*Chem. N.* 22, (1870) 286; *C.-B.* **1871**, 98) und CHAPMANN (*Ber.* **3**, (1870) 922). — Aeltere Literaturangaben über die Bildungsweise von HNO_3 aus N_2O_4, O und W. siehe bei TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **73**, (1871) 378; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **16**, (1871) 218; *J. B.* **1871**, 81).

HNO_2 erhält sich bei Ggw. von Ozon oder H_2O_2 einige Zeit unverändert, wird aber allmählich zu HNO_3 oxydiert. ILOSVAY DE ILOSVA (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] 2, (1889) 351; *J. B.* **1889**, 170). Die Oxydation verläuft quantitativ nach $HNO_2 + H_2O_2 = HNO_3 + H_2O$. E. RIEGLER (*Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 665; *J. B.* **1897**, 558). Auch andere Oxydationsmittel, besonders $KMnO_4$, PbO_2, MnO_2, $HClO_3$, $KBrO_3$ etc. führen die salpetrige S. in HNO_3 über. Siehe bei „Chem. Eigenschaften der salpetrigen S.", diesen Bd. Seite 269. —

3) *Aus Ammoniak.* — NH_3 liefert, wenn es mit überschüssigem Sauerstoff durch ein glühendes Rohr geleitet wird, unter Verpuffung HNO_3. FOURCROY. Ein Gemenge von NH_3 und Luft gibt im glühenden Rohr wenig NO und Stickstofftetroxyd. Platinschwamm, den man in das Rohr bringt, wirkt in der Kälte nicht ein, auf 308° erhitzt, gerät er in Rotglut und erzeugt HNO_3 und Stickstofftetroxyd, bei sehr starker Hitze nur letzteres. Bei Ueberschuß von NH_3 entsteht NH_4NO_3. Das beim Erhitzen

von $(NH_4)_2CO_3$ entstehende Gas bildet mit Luft weniger HNO_3 als reines NH_3; vergastes NH_4Cl liefert mit Luft Cl, H_2O und Stickstofftetroxyd. Kuhlmann (*Ann.* **29**, (1839) 272; **39**, (1841) 319). Fein verteiltes reduziertes Cu oder Ni, stark glühender Eisendraht wirken auf NH_3-haltige Luft wie Platin. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 129). — Ueber die kontinuierliche B. von HNO_3 aus NH_3 und Luftsauerstoff als Vorlesungsversuch siehe H. Schwarz (*Dingl. pol. J.* **218**, (1875) 219; *J. B.* **1875**, 172).

Der elektrische Funke bewirkt die Verpuffung eines Gemenges von NH_3 mit wenigstens $^1/_2$ bis höchstens 3 Vol. Sauerstoff, wobei N, Wasser und Nebel von NH_4NO_3 gebildet werden. Bei NH_3-Ueberschuß entsteht auch freier Wasserstoff. W. Henry (*Phil. Trans.* **2**, (1809) 429; *Gilb. Ann.* **36**, (1810) 291). Elektrolytisch ozonisierter Sauerstoff bildet mit NH_3-Gas Nebel von NH_4NO_3. Baumert (*Ann.* (*Pogg.*) **89**, (1853) 38; *J. B.* **1853**. 315); Schönbein.

NH_3-Gas über Braunstein geleitet, der in einem Flintenlauf zum Glühen erhitzt ist, liefert nach Milner (*Crell's Ann.* **1**, (1795) 534) NO; dagegen nach Morveau (*Scher. J.* **9**, 370) und nach Vauquelin (*J. polytechn.* **2**, 174) bei Anwendung eines Porzellanrohres NH_4NO_3. Vgl. auch Kuhlmann. — Auch beim Ueberleiten von NH_3 über glühendes Fe_2O_3 bildet sich viel NH_4NO_3. Liebig (*Mag. Pharm.* **33**, 40). —

Ein Gemenge von $KClO_3$ mit $(NH_4)_2SO_4$ entwickelt beim Erhitzen sämtlichen Stickstoff als salpetrige S.; Gemenge, welche MnO_2, Pb_3O_4, PbO_2 oder $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ enthalten, entwickeln beim Erhitzen HNO_3. Kuhlmann (*Ann.* **29**, (1839) 272; **39**, (1841) 319). — Leitet man ein Gemisch von O und NH_3 bei 350 bis 550° über Bleisalze der Mangan-, Uebermangan- oder Dichromsäure, so entstehen Nitrite und Nitrate oder freie HNO_3; durch Ueberleiten von feuchter Luft bei Rotglut kann sämtliche HNO_3 in Freiheit gesetzt und das angewandte Bleisalz regeneriert werden. Tessié du Motay (*Ber.* **4**, (1871) 491). — Die Lsg. von $KMnO_4$ gibt beim Schütteln mit wss. NH_3 in Ggw. von Platinmohr im Laufe einiger Stunden NH_4NO_3 unter Ausscheidung von hydratischem Mangandioxyd. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 99; *J. B.* **1858**, 56); Wöhler (*Ann.* **136**, (1865) 256). Bei Ueberschuß an NH_3 bildet sich in der Kälte KNO_2, bei Ueberschuß an $KMnO_4$ in der Siedehitze KNO_3. Cloez u. Guignet (*Compt. rend.* **47**, (1858) 710; *J. B.* **1858**, 171). Die Oxydation erfolgt selbst bei Anwendung von konz. wss. NH_3 sehr langsam, rascher bei Ggw. von Ameisensäure. Péan de Saint-Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 374; *J. B.* **1858**, 584). Mit sehr verd. NH_3-Lsg. scheint Uebermangansäure keine bemerkbare Menge HNO_3 zu bilden. Bolley (*J. prakt. Chem.* **103**, (1868) 489). — Bei der Zers. von NH_4MnO_4 entsteht Salpetersäure. Christensen (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 203).

H_2O_2 oxydiert wss. NH_3 zuerst zu Nitrit, dann zu Nitrat. Letztere Rk. erfolgt besonders leicht im direkten Sonnenlicht. Ilosvay de Ilosva (*Ber.* **28**, (1895) 2031; *Bull. Soc. Paris* [3] **2**, (1889) 351; *J. B.* **1889**, 170). Schönbein (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 99; *J. B.* **1858**, 56). — Beim Digerieren von Kupferspänen mit wss. NH_3 in Ggw. von Luft bildet sich Kupfernitrit-Ammoniak, Schönbein. Tuttle (*Ann.* **101**, (1857) 283). Peligot (*Compt. rend.* **47**, (1858) 1038; **53**, (1861) 209; *J. B.* **1858**, 200; **1863**, 166). Berthelot u. Péan de St. Gilles (*Bull. Soc.* (*Paris*) **5**, 491; *J. B.* **1863**, 166). Dagegen entsteht nach Kappel (*Arch. Pharm.* [3] **20**, (1882) 567; *J. B.* **1882**, 240) auch Salpetersäure; die Rk., die in schwächerem Maße auch bei Anwendung von Zn und Fe an Stelle des Cu stattfindet, verläuft in der Kälte sehr langsam, wird aber durch Wärme sehr beschleunigt.

Sämtliches vom Erdboden absorbierte oder aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen gebildete NH_3 wird von trockener Luft nur unmerklich, von feuchter sehr schnell zu Nitrat oxydiert. W. Knop (*Kreislauf des Stoffes, Leipzig* **1868**, I. 110). Dabei wirkt der Fe_2O_3-Gehalt der Erde; NH_3-haltiges W. erzeugt mit eisenhaltigem Sande Ferrioxyd-Ammoniak, welches sich zu basischem Ferrinitrat an der Luft oxydiert. F. A. Haarstick (*C. B.* **1868**, 927). S. auch unten bei „Bildung auf physiologischem Wege". — Nach Collart de Martigny (*J. Chim. méd.* **3**, 525) erzeugt Kalkmilch bei sechs Wochen langem Stehen (im Sommer) mit wenig NH_3 in einer lufthaltenden verschlossenen Flasche $Ca(NO_3)_2$. — Beim Verbrennen von alkohol. NH_3 bildet sich HNO_3. Bence Jones (*Ann.* **82**, (1852) 368; *J. B.* **1851**, 323).

4) *Aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen.* — Bei der Oxydation vieler stickstoffhaltiger organischer Körper mittels wss. $KMnO_4$ wird KNO_3 gebildet. Cloez u. Guignet (*Compt. rend.* **47**, (1858) 710; *J. B.* **1858**, 171). — Ueber die Bildung in Ggw. von Basen s. unter B. —

B. *Auf biologischem Wege.* — Ueber den Vorgang der Salpeterbildung im Erdboden wurden auf Grund vieler Forschungen verschiedene Hypothesen aufgestellt, bis man erkannte, daß die sog. „Nitrifikation" ein biologischer Vorgang ist, der in der Tätigkeit geformter Fermente seine Ursache hat. — Schönbein (*J. B.* **1862**, 96) nahm an, daß die Salpeterbildung im Boden durch direkte Verbindung des atmosphärischen N mit verdampfendem W. zu NH_4NO_2

und nachfolgende Oxydation dieses Salzes geschehe. — S. W. Johnson (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **47**, (1869) 234; *J. B.* **1869**, 1088) erklärt die Salpeterbildung durch Annahme der Oxydation des freien N durch Ozon, welch letzteres bei der Verwesung organischer Substanzen sich bilde. Siehe auch Houzeau (*Compt. rend.* **68**, (1869) 821; *Zeitschr. Chemie* **1869**, 366). — Goppelsröder (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 198; **4**, (1871) 139 u. 383) machte auf die Vereinigung von N und O durch Elektrizität aufmerksam und Carius (*Ber.* **3**, (1870) 697) hielt diese Bildungsweise für die Hauptquelle des Vorkommens der Nitrate in der Natur. — Von manchen wurde die Entstehung von HNO_3 bzw. HNO_2 einem „prädisponierendem Vereinigungsbestreben" der vorhandenen Basen (Kalk, Kali, NH_3 etc.) zugeschrieben. Nach dieser Anschauung wurden die Basen nicht nur als das Mittel, die Säure zu binden, angesehen, sondern auf Grund ihrer großen Affinität zu starken SS. geradezu als die Veranlassung zur B. der Säuren. Siehe die Verss. von Collart de Martigny (*J. Chim. med.* **3**, 525); ferner Graham-Otto (*Handb.* 5. Aufl. 2, 2. Seite 155). — Haarstick (*C.-B.* **1868**, 927) sah, von ähnlichen Ueberlegungen ausgehend, im Ferrioxydgehalt des Bodens den Salpetererzeuger. — Millon (*Compt. rend.* **59**, (1864) 232; *J. B.* **1864**, 158) fand, daß die organische Substanz erst mit ihrer Umwandlung in Humus die Fähigkeit erlangt, durch „Uebertragung der chemischen Bewegungen" das NH_3 zu oxydieren, während sie vorher der Salpeterbildung nachteilig sei.

Zuerst erkannten Th. Müntz u. A. Schlösing (*Compt. rend.* **84**, (1877) 301; **85**, (1877) 1018; *J. B.* **1877**, 227), daß die Nitrifikation die Wirkung geformter organisierter Fermente ist: Durch Erhitzen auf 100° konnten sie die Salpeterbildung gänzlich aufheben, ebenso indem sie die Luft, welche zu dem salpeterbildenden Medium tritt, vorher durch Chloroform streichen ließen. Darauf bestätigte R. Warington (*Chem. N.* **36**, (1877) 263; *J. B.* **1877**, 228) diese Theorie vollkommen. Er fand, daß man die Nitrifikation, nachdem man sie vorher durch antiseptische Gase sistiert hat, durch Einsäen neuer nitrifizierender Keime wieder hervorrufen kann. S. auch F. H. Storer (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] **15**, (1878) 444; *Chem. N.* **37**, (1878) 268). Ferner fand er (*J. Chem. Soc.* (*London*) **33**, (1878) 44; *J. B.* **1878**, 222), daß die Einwirkung des Lichtes für die Entwicklung der salpeterbildenden Keime schädlich ist. — S. auch Downes u. Blunt (*Chem. N.* **37**, (1878) 19).

Schlösing u. Muntz erhielten später (*Compt. rend.* **89**, (1879) 891, 1074; *J. B.* **1879**, 216) das Ferment in Reinkultur: Es ist stets sehr klein; seine Größe scheint in gewissen Grenzen von der Natur des Nährbodens abhängig zu sein. Seine Vermehrung, die sich wahrscheinlich durch Knospung vollzieht, geht langsam vor sich. Erhitzung auf über 90° verträgt es nicht; bei Sauerstoffentziehung und Austrocknung scheint es zu leiden. Es findet sich in jedem Ackerboden, in Gewässern, besonders reichlich in denen von Kloaken und Kanälen, nicht in der Luft. Porosität des Mediums, auf welchem das Ferment wirkt, ist nicht erforderlich. Lockerung des Erdbodens fördert die Nitrifikation wohl nur insofern, als sie Verteilung des Fermentes bewirkt. — Ueber die Wirkung der Jahreszeiten und des Lichtes siehe: P. Dehérain (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1091; *Ber.* **26**, (1893) 481 Ref.); A. Müntz u. Th. Schlösing (*Compt. rend.* **84**, (1877) 301; *J. B.* **1877**, 227; *Compt. rend.* **89**, (1879) 891 u. 1074); Davy (*Chem. N.* **40**, (1879) 271; *J. B.* **1879**, 220). Warington (*Chem. N.* **36**, (1877) 263; *J. Chem. Soc.* (*London*) **35**, (1879) 429; *J. B.* **1877**, 228; **1879**, 218). — Die Ggw. organischer Stoffe ist förderlich; selbst Chloroform scheint in geringer Menge günstig zu wirken, in größerer Menge tötet es das Ferment. — Der zur Ernährung nötige Kohlenstoff kann auch von dem CO_2 der Luft geliefert werden. E. Godlewski (*Anz. d. Akad. d. Wissensch.* (*Krakau*) **1892**, 408; *Ber.* **26**, (1893) 527 Ref.). — Die größte Tiefe (unter der Oberfläche), in welcher das Ferment im Boden vorkommt, fand Schlösing u. Muntz zu 15 cm; Warington (*Chem. N.* **54**, (1886) 228; *Ber.* **20**, (1887) 44 Ref.) dagegen fand das Ferment in Tiefen von 90 cm noch regelmäßig, auch bei 1.5 bis 1.8 m Tiefe noch in der Hälfte der untersuchten Bodenproben.

Warington (*Chem. N.* **44**, (1881) 217; *J. B.* **1881**, 1149) beobachtete, daß bei der Nitrifikation manchmal Nitrite, manchmal Nitrate entstehen, und schrieb diese Tatsache einer Umwandlung des Fermentes selbst zu. — P. F. Frankland u. G. C. Frankland (*Chem. N.* **61**, (1890) 135; *Ber.* **23**, (1890) 594 Ref.) züchteten aus Gartenerde ein spezifisches Ferment („Bacillococcus"), das aus NH_3 eine Säure, nach Warington HNO_2, zu bilden vermag. Müntz (*Compt. rend.* **112**, (1891) 1142; *Ber.* **24**, (1891) 576 Ref.) glaubte daraufhin, die B. der Nitrate geschehe in der Natur durch Oxydation der biologisch entstandenen Nitrite durch den gleichzeitigen Einfluß von CO_2 und Sauerstoff. Winogradsky (*Compt. rend.* **113**, (1891) 89; *Ber.* **24**, (1891) 787 Ref.) isolierte jedoch Mikroorganismen (kleine Stäbchen), welche von den nitritbildenden Fermenten durchaus verschieden waren und welche die Ueberführung der Nitrite in Nitrate bewirkten. S. auch Warington (*J. Chem. Soc.* (*London*) **59**, (1891) 484; *Ber.* **24**, (1891) 862 Ref.).

Nach der Auffassung vollzieht sich also die B. der HNO_3 im Boden in zwei Stufen: zuerst entsteht unter dem Einfluß gewisser Mikroben aus NH_3 salpetrige Säure; dann werden die Nitrite durch eine andere Mikrobenart in Nitrate übergeführt.

Die Nitrifikation der stickstoffhaltigen organischen Substanzen ist nach J. LEONE u. O. MAGNANINI (*Atti Accad. dei Lincei* (*Roma*) *Rend.* **1891**, I. 425; *Ber.* **24**, (1891) 674 Ref.) mit einem Stickstoffverlust von 17 bis 19% verbunden, welcher nach E. GODLEWSKI (*Anz. d. Akad. d. Wissensch.* (*Krakau*) **1892**, 408; *Ber.* **26**, (1893) 527 Ref.) durch Entweichen von elementarem N verursacht wird. —

Ueber die Wirkung basischer Zusätze zu humusreichen Böden: J. DUMOND u. J. CROCHETELLE (*Compt. rend.* **117**, (1893) 170; **118**, (1894) 604; **119**, (1894) 93; *Ber.* **27**, (1894) 24 Ref., 272 Ref., 671 Ref.).

Auch in den Pflanzen wird Salpeters. aus stickstoffhaltigen organischen Verbb. (z. B. Alkaloiden) gebildet. BERTHELOT (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1506; *Ber.* **17**, (1884) 363 Ref.; *Compt. rend.* **110**, (1890) 109; *Ber.* **23**, (1890) 158 Ref.); BERTHELOT u. ANDRÉ (*Compt. rend.* **99**, (1884) 355, 403, 428; *Ber.* **17**, (1884) 447 Ref.; *Compt. rend.* **99**, (1884) 493, 550, 591, 683; *Ber.* **17**, (1884) 540 Ref., 591 Ref.). — Die lebenden Pflanzen halten die in ihnen vorhandenen Nitrate mit großer Hartnäckigkeit fest, so daß man diese Verbb. nicht ohne weiteres herauslösen kann. Tötung des Protoplasmas (z. B. durch Chloroformdampf) nimmt den Pflanzen diese Eigenschaft. DEMOUSSY (*Compt. rend.* **118**, (1894) 79; *Ber.* **27**, (1894) 141 Ref.).

Eine zusammenfassende Darstellung der Forschungsergebnisse bezüglich der Nitrifikation siehe bei L. SPIEGEL („*Der Stickstoff u. seine wicht. Verbb.*“ *Braunschweig* 1903, Seite 189f.)

IV. *Darstellung.* a) *Im Laboratorium.* 1) *Aus Kaliumnitrat.* — Man destilliert aus einer Glasretorte 100 T. KNO_3 (1 Mol.) mit 97 T. H_2SO_4 (1 Mol.) bis der Rückstand ruhig fließt. Der Retortenhals muß weit in die lose angelegte, abgekühlte Vorlage hineinreichen. Der Retorteninhalt ist während der Dest. breiartig und zeigt nur anfangs Neigung zum Uebersteigen. Die Temperatur hält sich konstant auf 130° und steigt erst gegen Ende der Dest.; dann wird dieselbe abgebrochen. — Nach MITSCHERLICH (*Ann.* (*Pogg.*) **18**, (1830) 12; *Berzel. J. B.* **11**, 70) geht die HNO_3 ($D^{12.5}$. 1.522) bei 120 bis 125° über. Je nach der Größe der Retorte, die von der Beschickung nur zur Hälfte gefüllt sein darf, erhitzt man über direktem oder indirektem Feuer. Die Verwendung von mehr als 1 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. KNO_3 erleichtert die Entwicklung der HNO_3 nicht, Verdünnung mit W. erschwert sie. Bei Anwendung von rauchender H_2SO_4 zerfällt ein Teil der HNO_3 unter B. von Stickstofftetroxyd. Nimmt man weniger als 1 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. KNO_3, so verläuft die Rk. zunächst wie oben nach: $H_2SO_4 + KNO_3 = HNO_3 + KHSO_4$. Das so gebildete $KHSO_4$ wirkt weiter ein nach: $KHSO_4 + KNO_3 = HNO_3 + K_2SO_4$, jedoch erst bei einer Temperatur, bei welcher bereits ein beträchtlicher Teil der HNO_3 sich unter B. von NO_2 (bzw. N_2O_4), O und W. zersetzt. Das bei der Dest. zurückbleibende $KHSO_4$ gießt man nach Beendigung des Prozesses aus, da es sich beim Erstarren ausdehnt und gewöhnlich die Retorte sprengt.

Der verwendete Salpeter muß rein (besonders halogenfrei) sein. Er wird grob gepulvert und getrocknet. Ist er nicht ganz frei von Chloriden, so verwendet man zuerst eine kleine Vorlage und ersetzt diese erst dann durch eine große, sobald ein chlorfreies Prod. übergeht. In der H_2SO_4 enthaltenes As_2O_3 bleibt im Rückstand, ohne die HNO_3 zu verunreinigen. Man erhält etwas mehr als die berechnete Menge HNO_3 (62.3 Tl. aus 100 Tl. KNO_3), nach HESS (*Ann.* (*Pogg.*) **53**, (1841) 537), weil nur anfangs Salpetersäurehydrat, später wasserhaltige S. übergeht, da das entstandene Bisulfat zum Teil Wasser abgibt und zu $K_2S_2O_7$ wird. So erhielt BUCHHOLZ (*Taschenb.* **1819**, 201) 65.6 Tl., GEIGER (*N. Tr.* **3**, 1, 456) 68.75 Tl., R. PHILLIPS (*Kastn. Arch.* **13**, 198) 65.9 T., letzterer von D: 1.5035. —

2. *Aus Natriumnitrat.* — Man destilliert 100 T. $NaNO_3$ (2 Mol.) mit 58 T. H_2SO_4 (1 Mol.). Da die Rk. $2NaNO_3 + H_2SO_4 = 2HNO_3 + Na_2SO_4$ bei genügend niedriger Temperatur vor sich geht, ist es nicht nötig, wie bei der Darst. aus KNO_3, die gleiche molekulare Menge (2 Aequivalente) H_2SO_4 zu nehmen. Die erhaltene S. ist blaßgelb. GRAHAM (*Lehrb.* **2**, 69). Die Masse schäumt jedoch, wenn man nicht gleich anfangs zusammen mit der H_2SO_4 fertige Salpeters. in die Retorte gießt. — Bei Anwendung gleicher Mol. H_2SO_4 und $NaNO_3$ wird durch Zusatz von W. (¼ des Volumens der H_2SO_4) das Uebersteigen und die B. von Stickoxyden vermieden. WITTSTEIN (*Repert. d. Pharm.* **64**, 289).

Da $NaNO_3$ wegen seiner Leichtlöslichkeit weit schwerer von Verunreinigungen zu befreien ist als KNO_3, wird zur Darst. reiner, hochprozentiger HNO_3 im Laboratorium gewöhnlich das Kaliumsalz benützt.

b) *In der Technik.* 1) *Aus Alkalinitrat.* α) *Mit Schwefelsäure.* — Als technisches Ausgangsmaterial kommt fast nur der Chilisalpeter in Betracht. Die Verwendung von 1 Mol. H_2SO_4 (2 Aequivalent) auf 1 Mol. $NaNO_3$ bietet den Vorteil, daß die HNO_3 sich schon bei mäßiger Hitze vollkommen abdestillieren läßt und der Rückstand wegen seiner Leichtflüssigkeit ohne Schwierigkeit aus dem Destillationsgefäß entfernt werden kann. Der Chilisalpeter wird von den Verunreinigungen (Chloriden, Perchlorat, Perjodat etc.) vor der Verarbeitung nicht gereinigt, da die Entfernung der Halogene leichter während oder nach der Dest. geschieht. Soll höchst konzentrierte S. entstehen, so entfernt man den 1 bis 3 % betragenden Wassergehalt des $NaNO_3$ vor der Destillation durch Erhitzen auf eisernen Platten oder durch Schmelzen in gußeisernen Kesseln. Die H_2SO_4 kommt gewöhnlich 66- oder 60-grädig zur Verwendung. Die H_2SO_4 von 66° Bé. veranlaßt mehr als die andere ein lästiges Schäumen während der Destillation. —

Als Destilliergefäße dienen geschlossene Zylinder oder Kessel aus Gußeisen; beide Formen sind gleich rationell. O. Guttmann („*Die Industrie der Explosivstoffe*", *Braunschweig* 1895, Seite 115); G. Lunge (*Handb. der Sodaindustrie*, 2. Aufl., *Braunschweig* 1893, I. 77). Um die Zerstörung der Zylinderwände durch verflüssigte Säuredämpfe zu vermeiden, sind die oberen Wandungen der Destillationsgefäße manchmal mit säurefesten Steinen bekleidet. Die Stirnwände bestehen aus Sandsteinplatten. Die Verdichtung der Säuredämpfe im Destillationsgefäß wird vollständig vermieden bei Anwendung von sog. „Blasenapparaten", d. h. blasenförmiger Kessel, welche so über der Feuerung eingemauert sind, daß sie überall von den Feuergasen umspült und erhitzt werden. — Die Menge der Beschickung schwankt je nach der Größe der Anlage zwischen 100 und 750 (u. mehr) kg $NaNO_3$. — Ueber eine Konstruktion des Destilliergefäßes, welche kontinuierlichen Betrieb erlaubt, siehe Perntice (*D. R.-P.* 79645; *J. B.* **1895**, 569).

Die älteren Kondensationssysteme dienten nur der Aufgabe, als Kühlapparate die Verdichtung der abdestillierenden Dämpfe möglichst vollkommen zu erreichen. Die neueren Apparate bezwecken dagegen gleichzeitig die Entfernung der bei der Destillation entstehenden Nebenprodd. NO_2 (bzw. N_2O_4), Cl, NOCl, J etc., welche alle in kalter HNO_3 ll. sind. Cl und NOCl treten besonders bei Beginn der Dest. auf; enthält der verwendete Chilisalpeter $NaClO_4$, so treten nach Häusermann (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 1206) auch am Schlusse der Destillation noch flüchtige Chlorverbb. auf.

Für die Konstruktion des Kondensationsapparates nach Guttmann-Rohrmann ist wesentlich, daß bei diesem System die verflüssigte S. möglichst schnell außer Berührung mit den anderen genannten gasförmigen Prodd. gebracht wird. Die Temperatur der zur Kondensation dienenden Tonschlangen wird außerdem so hoch gehalten, daß die S. bei 60 bis 80° in das Sammelgefäß fließt. Siehe darüber O. Guttmann (*Z. anorg. Chem.* **1890**, 507, 700; **1891**, 238; **1893**, 37; ferner „*die Industrie der Explosivstoffe*" *Braunschweig* 1895, Seite 137; *Chem. Ztg.* **19**, (1895) 171); R. Nahnsen (*Chem. Ztg.* **1890**, 1504); H. Andersch (*Z. angew. Chem.* **1890**, 619); O. Guttmann u. L. Rohrmann (*Z. angew. Chem.* **1892**, 552; *D. R.-P.* 63799); C. H. Volney (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, (1901) 544); Francke (*Chem. Ztg.* **1898**, 259).

Nach Dieterlen u. Rohrmann (*D. R.-P.* 85240) werden die gasförmigen Verunreinigungen während der Dest. dadurch fortgeführt, daß in das Gemisch von $NaNO_3$ und H_2SO_4 bis zur Beendigung des Prozesses ein inertes Gas (Luft, CO_2, N etc.) eingeblasen wird und daß der Kühlapparat die rasche Entfernung der mit den Verunreinigungen beladenen Gase ermöglicht.

Von F. Valentiner (*Z. angew. Chem.* **1892**, 526; *Ber.* **25**, (1892) 878; *D. R.-P.* 63207) stammt eine sehr eingebürgerte Darstellungsmethode, bei welcher zur Vermeidung der bei hoher Destillationstemperatur eintretenden teilweisen Zers. der HNO_3 der ganze Prozeß in einem Vakuum von ca. 500 mm Hg ausgeführt wird. Vorteile des Verfahrens sind: Reinheit der erhaltenen HNO_3 und nahezu theoretische Ausbeute. Siehe auch Valentiner u. Schwarz (*D. R.-P.* 144633); P. E. Hallwell (*Chem.-Ztg.* **19**, (1895) 118, 171; *J. B.* **1895**, 567); K. Francke (*Chem.-Ztg.* **21**, (1897) 488, 511; *Z. angew. Chem.* **1899**, 269, 799; *J. B.* **1899**, 470); Bergmann (*Z. angew. Chem.* **1899**, 1003); C. H. Volney (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, (1901) 544); ferner:

„Salpetersäure-Betriebsresultate nach System Dr. VALENTINER", Verlag d. Firma „VALENTINER u. SCHWARZ". — Ueber eine andere Apparatur, bei welcher ebenfalls die Dest. im luftverdünnten Raume ausgeführt wird, siehe: C. DREYFUS (*Engl. Pat.* 13826 (1895)).

SKOGLUND (*D. R.-P.* 104357) läßt zur Darst. reiner S. die zu kondensierenden Dämpfe nach dem Gegenstromprinzip mit bereits kondensierter und abwärtsfließender S. in Berührung kommen. Die Fl. soll dabei genügend erwärmt werden, so daß aus ihr die gasförmigen Verunreinigungen entweichen. — NIEDERFÜHR (*D. R.-P.* 155095) erzielt möglichst reine HNO_3, indem er die Kondensierung bei tunlich höchster Temperatur bewirkt und durch einen Zugerzeuger die Stickoxyde rasch entfernt.

Ueber andere Systeme und Apparaturen siehe: KUPFERSCHLÄGER (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **44** (1885) 353; *J. B.* **1885**, 2062); H. A. FRASCH (*D. R.-P.* 82573; *J. B.* **1895**, 570); HART (*J. Americ. Chem. Soc.* **17**, (1895) 576; *J. B.* **1895**, 569); G. GLOCK (*D. R.-P.* 110254; *C.-B.* 1900, II. 228); RHENANIA (*D. R.-P.* 106962); O. GUTTMANN (*Z. angew. Chem.* **14**, 413; *C.-B.* 1901, I. 1182).

Vor ihrem Austritt ins Freie läßt man die im Apparat nicht kondensierten Gase noch durch Absorptionstürme verschiedener Konstruktion streichen. Durch diese Apparate zieht ein Luftstrom herabrieselndem W. entgegen und regeneriert mit Hilfe des W. die anderfalls entweichenden nitrosen Dämpfe zu HNO_3.

β) *Auf anderem Wege.* — An Stelle der H_2SO_4 empfahlen zur Zers. des Salpeters: $MgSO_4$, RAMON DE LUNA (*Ann.* **96**, (1855) 104); Aluminiumhydroxyd, WAGNER (*Dingl. pol. J.* **183**, (1867) 76), H. M. BAKER; die aus Wasserglas abgeschiedene Kieselsäure, R. WAGNER (*Techn. J. B.* **11**, 250), F. KUHLMANN jun. (*Compt. rend.* **55**, (1862) 246; *J. B.* **1862**, 660); $MnCl_2$, geringwertigen Braunstein, verschiedene Chloride und Sulfate, KUHLMANN.

GARROWAY (*D. R.-P.* 79699; *J. B.* **1895**, 723) behandelt ein Gemisch von Alkalinitrat mit dem Oxyd einer alkalischen Erde (CaO usw.) bei Rotglut mit überhitztem Wasserdampf. Das unter Entw. von HNO_3 sich bildende Gemisch von Alkali- und Erdalkalihydroxyd wird ausgelaugt, der Rückstand durch Glühen für die nächste Operation regeneriert. — J. D. DARLING u. H. CL. FORREST (*D. R.-P.* 83097; *J. B.* **1895**, 717) gewinnen durch Elektrolyse von geschmolzenem Alkalinitrat einerseits Alkalimetall, andererseits Stickstofftetroxyd und Sauerstoff. Letztere Gase werden durch W. geleitet und liefern HNO_3. — G. LUNGE u. M. LYTE (*Ber.* **27**, (1894) 681) lassen über ein erhitztes inniges Gemenge von Alkalinitrat und überschüssigem Fe_2O_3 ein Gemisch von erhitzter Luft und von Wasserdampf streichen. Es entstehen Alkaliferrit, welches durch Erhitzen mit W. in Alkalihydroxyd und Fe_2O_3 zerlegt wird, und Stickoxyde, die durch O und W. in HNO_3 übergeführt werden. S. auch VOGEL (*Eng. and Min. Journ.* **69**, 408). — Eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden siehe bei O. GUTTMANN (*J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 203; *C.-B.* [4] 5, I. 904).

2. *Aus Luftstickstoff.* — CAVENDISH (*Thorpe*, „*Essays in Historical Chemistry*", S. 83) beobachtete als erster, daß sich der Gesamtstickstoff einer Luftmenge verbrennen läßt, wenn man die nötige Menge O zugibt und entsprechend lange Zeit elektrische Funken durch das Gasgemisch schlagen läßt. S. auch PRIESTLEY (*Philos. Trans.* 78, 473). — Erst in neuerer Zeit wurden auf Grund dieser Oxydierbarkeit Verss. angestellt, aus Luftstickstoff, O und W. technisch HNO_3 zu gewinnen. Ueber Verss. im kleinen siehe LORD RAYLEIGH (*J. Chem. Soc.* (*London*) **71**, (1897) 181); MUTHMANN u. HOFER (*Ber.* **36**, (1903) 438); C. W. VOLNEY (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, (1903) 780; *C.-B.* **1903**, II. 532); E. ROSSI (*Gaz. chim.* **35**, (1905) I. 89; *C.-B.* **1905**, I. 1525). — BRADLEY u. LOVEJOY gründeten am Niagarafall die Atmospheric Products Co., welche die Fabrikation von HNO_3 aus Luftstickstoff im großen betrieb. Der verwendete Apparat bestand aus rotierenden Trommeln, welche mit vielen Platinelektroden besetzt waren, bei deren entgegengesetzter Bewegung unter Anwendung eines Gleichstromes von 10000 Volt Spannung sich andauernd Funkenstrecken bildeten und wieder abgerissen wurden (*Engl. Pat.* 8230 (1901); *Americ. Pat.* 709867 und 709869; *Oesterr. Pat.* 12300; *Schweiz. Pat.* 24298). Das Unternehmen kam wegen schlechter Rentabilität wieder zum Stillstand. Siehe auch CH. BRANDT (*Revue générale de Chimie pure et appl.* **6**, (1903) 517; *J. B.* **1904**, I. 550). — Ebensowenig Erfolg erzielten KOWALSKI

u. Moscicki, die in einer größeren Versuchsanlage mit Strömen bis zu 50000 Volt Spannung arbeiteten (*Americ. Pat.* 754147 (1904)). — Dagegen scheint ein Verfahren von C. Birkeland u. S. Eyde (*Americ. Pat.* 772862 und 775123 (1904); *Norweg. Pat.* 13280, 13240 (1903) und zahlreiche andere), das in Vasmoen bei Arendal und in Notodden im Hitterdal (Norwegen) ausgeführt wird, rationell zu sein. Es gründet sich darauf, daß der Flammenbogen eines mäßig hoch gespannten Wechselstromes die Form einer Scheibe annimmt, wenn man ihn sich in einem magnetischen Feld bilden läßt, und daß gerade diese vom magnetischen Feld zerpeitschten Flammen besonders starke Oxydation des Luftstickstoffs verursachen. Die in Betrieb befindlichen Oefen haben Flammenscheiben von reichlich 2 m Durchmesser; ihr normaler Energieverbrauch ist ca. 500 Kilowatt; die angewendete Spannung beträgt 5000 Volt. Die dem Ofen entströmende Luft ist ein Gemisch von unverbrauchtem O und N mit kaum 2% NO. Die heißen Gase werden zuerst abgekühlt, gelangen dann in Oxydationsräume, große mit säurefesten Steinen ausgekleidete Türme, die nur den Zweck haben, den Lauf der Gase so zu verlangsamen, daß das abgekühlte NO Zeit hat, sich zu Stickstofftetroxyd zu oxydieren. Schließlich werden die Gase in geeigneten Absorptionsräumen (aus Granitplatten) mit W. in Berührung gebracht, wobei sich HNO_3 bildet. Näheres darüber siehe O. N. Witt (*Chem. Ind.* **28**, (1905) 701). — Vgl. ferner den Nachtrag.

V. *Reinigung und Konzentration.* — Während die nach den modernen Verfahren (Guttmann-Rohrmann; Valentiner usw.) erhaltene HNO_3 ohne weiteres so rein ist, daß wenigstens zur Verwendung für technische Zwecke ein nachträgliches Reinigen nicht nötig ist, enthält die bei Anwendung der älteren Kühlsysteme gewonnene Rohsäure beträchtliche Verunreinigungen, nämlich N_2O_3, N_2O_4 (überwiegend), Cl, NOCl; ev. auch Jods. oder Chlorjod, Stein (*Polyt. Centr.* **1858**, 145; *J. B.* **1858**, 594); manchmal SeO_2, H. N. Warren (*Chem. N.* **61**, (1890) 100; *J. B.* **1890**, 2373); Schwefelsäure. — Zur Reinigung im Laboratorium destilliert man mit oder ohne Zusatz von etwas KNO_3 und wechselt die Vorlage, sobald chlorfreie S. übergeht. Bareswill (*J. Pharm.* [3] 7, 122; *Berzel. J. B.* 26, 71). — In der Technik werden die gasförmigen Verunreinigungen ohne Schwierigkeit entfernt, indem man die Rohsäure auf 60 bis 80° erwärmt und mit Luft oder einem anderen indifferenten Gase behandelt. (Bleichen der Salpeters, Raffinieren). Fällt man, wie es vor längerer Zeit vielfach geschah, vor dem Rektifizieren das Cl mit $AgNO_3$, so muß die S. mäßig verd. sein und vom gefällten AgCl klar abgegossen werden, da in die Retorte gelangendes AgCl bei der Dest. der S. teilweis zers. wird. Siehe Wackenroder (*Arch. Pharm.* [2] **41**, 161; **50**, 23; **71**, 279); Mohr (*Arch. Pharm.* **49**, 25; **50**, 19); Wittstein (*Repert. d. Pharm.* [3] **1**, 44); Ohlert (*Arch. Pharm.* [2] **71**, 264).

R. Hirsch (*Ber.* 22, (1889) 152) reinigt die S. von den flüchtigen Verunreinigungen in einem kontinuierlich wirkenden Apparat. Er läßt in eine durch heißes W. auf 80° erwärmte Tonschlange von oben die Rohsäure einfließen, bläst gleichzeitig von unten Luft ein und reguliert Zulauf und Luftstrom so, daß die S. mit 60° abläuft. — A. Erck (*Ber.* 22, (1889) 304 Ref.; *D. R.-P.* 46724) setzt zu halogenhaltiger HNO_3 organische Substanzen, welche leichtflüchtige Halogenverbb. geben (Methyl- oder Aethylalkohol) und vertreibt letztere durch gelindes Erwärmen.

Nach Millon (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 349) destilliert man, um die chlorfreie S. von N_2O_4 zu befreien, wiederholt bei Lichtabschluß im Kohlendioxydstrom, oder S. von weniger als 1.48 spez. Gew. über $^1/_{100}$ $K_2Cr_2O_7$. — Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* **77**, (1811) 51) digeriert mit PbO_2. Nach Otto (Graham-Otto's Lehrb. d. Chem. 5. Aufl. 2, II. 163) erzielt man aber weder mit diesem noch mit BaO_2 guten Erfolg.

F. W. Küster u. S. Münch (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 350) gewannen absolute HNO_3 durch Ausfrierenlassen. Ein zylindrisches Gefäß hatte in den beiden Stirnflächen in der Achse je einen Tubus, welcher am unteren Ende durch ein Glasventil geschlossen war. Dieses konnte mit Hilfe einer Glasröhre, welche durch den entgegengesetzten Tubus ragte, in Tätigkeit gebracht werden. Durch einen dritten oben befindlichen Tubus war ein Rührer geführt. Geeignet angebrachte Röhren mit P_2O_5 schlossen die Luftfeuchtigkeit aus. Die Wärmeentziehung wurde mit A., der durch festes CO_2 gekühlt war, so betätigt, daß die Temperatur stets nur wenig unter —41.3° sank, wodurch

verhindert werden sollte, daß die Mutterlauge ebenfalls erstarrte. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln gelang es nicht, eine S. herzustellen, die stärker als 99.4 (± 0.1) %ig war. Die kristallisierte S. erschien schneeweiß, aber die Schmelze schon bei —41° gelblich. Es zerfällt demnach die absolute kristallisierte S. schon teilweise beim Schmelzen. — Man mischt 99.1 %ige HNO_3 mit der berechneten Menge N_2O_5 und erhält vollkommen wasserfreies Hydrat (100 % HNO_3). J. Giersbach u. A. Kessler (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 676; *Ber.* 22, (1889) 23).

Sehr hoch konzentrierte S. erhält man, wenn man hochkonzentrierte nach Millon mit dem gleichen Vol. konz. H_2SO_4, nach Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 77, 51) mit dem fünffachen Vol. dieser S. destilliert. S. auch R. Weber (*J. prakt. Chem.* [2] 6, (1872) 342; *Ann.* (*Pogg.*) **147**, (1872) 113); J. Giersbach u. A. Kessler (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 676; *Ber.* 22, (1889) 23). Säure von D 1.3032, mit der vierfachen Menge H_2SO_4 destilliert, gibt eine Säure von D 1.499; diese wieder mit vier T. H_2SO_4 destilliert, eine S. von D 1.51 bei 18° (94 % HNO_3). Gay-Lussac. — Säure von D 1.41 mit zwei T. H_2SO_4 destilliert, liefert Säure von D 1.5254 (98 % HNO_3). Tünnermann (*Kastn. Arch.* **19**, 344). — Mehrmaliges Destillieren mit H_2SO_4 liefert eine S. von D 1.52, bei 86 bis 88° siedend, aber durch die Erhitzung bei der Dest. teilweise zersetzt. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* **77**, 51; *Berzel. J. B.* **22**, 53).

Säure von D 1.55 läßt beim Destillieren zuerst eine S. von D 1.62 (stickstofftetroxydhaltig) übergehen, dann von D 1.53; der Rückstand zeigt D 1.49. Proust. — Säure von D 1.522 gibt bei teilweisem Destillieren gelbrote Dämpfe, ein Destillat von D 1.54 und einen Rückstand von D 1.521. Mitscherlich. — HNO_3, welche durch warme Luft von N_2O_4 befreit und dadurch entfärbt ist, von D 1.503, zeigt Kp. von 88° bis 121° steigend und hinterläßt bei letzterer Temperatur einen Rückstand mit 77.1 % HNO_3. Der zwischen 88 und 93° siedende Teil ist stark rot gefärbt; entfärbt besitzt diese Säure $D^{15.5}$ 1.516, Kp. = 84.4 bis 86.7°. Nochmals destilliert, läßt sie anfangs S. von $D^{15.5}$ 1.517 (nach der Entfärbung), Kp. = 84.4°, übergehen. Smith (*Pharm. Centralbl.* **19**, 203).

Beim Destillieren einer S. von D $<$ 1.40 geht zuerst eine schwächere S. über, bis der nun unverändert destillierbare Rückstand D 1.42, Dalton (*Ann. Phil.* **9**, 186; **10**, 38 und 83; *Gilb. Ann.* **58**, (1818) 79); 1.415, Tünnermann (*Kastn. Arch.* **19**, 344); 1.405, Millon (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 349); 1.40, Mitscherlich; 1.412, Smith (*Pharm. Centralbl.* **19**, 203) erhalten hat. Dieser Rückstand siedet bei 120°, Dalton; bei 120 bis 121°, Mitscherlich; bei 125 bis 128°, Millon; bei 121°, Smith; bei 120.5° Konowalow (*Ann.* (*Wied.*) **14**, 34).

Unter gewöhnlichem Luftdruck wird durch hinreichend lange fortgesetztes Kochen von HNO_3 jeder beliebigen, zwischen 70 und 65% liegenden Konzentration endlich ein Rückstand von konstanter Zus. erhalten, welcher 68 % HNO_3 enthält; Kp_{735}. = 120.5°, $D^{15.5}$ 1.414. Wird die Dest. bei 70 mm Druck vorgenommen, so enthält der Rückstand 66.7% HNO_3 und siedet unter diesem Druck bei 65 bis 70°; bei 150 mm Druck ist der Gehalt 67.6%, bei 1220 mm 68.6%, also um 0.6% höher als bei gewöhnlichem Luftdruck. — Verdampft man mittels Durchleiten von trockener Luft $^1/_3$, $^1/_2$ oder $^3/_4$ der S., so zeigt der Rückstand eine von der Temperatur abhängige, vom Gehalt der angewandten S. unabhängige Zus. und enthält bei 13° 64, bei 60° 64.5, bei 100° 66.2% HNO_3. Roscoe (*Ann.* **116**, (1860) 203). — Lunge u. Rey (*Z. angew. Chem.* **1891**, 165) erhielten, indem sie gebleichte S. von 98.7% HNO_3 mit dem doppelten Vol. konz. H_2SO_4 mischten und aus einer Retorte bei 20 mm Druck destillierten, eine bei 35° übergehende, farblose S. von 99.7% HNO_3.

VI. *Physikalische Eigenschaften.* A. *Der höchstkonzentrierten Salpetersäure* („*Salpeters.-Hydrat*"). — Wasserhelle, bei Gehalt an Stickstofftetroxyd gelbliche Fl. Für die höchst konzentrierte HNO_3, die erhalten werden kann, ist D^{20} 1.54, MITSCHERLICH; D^{15} 1.55, MILLON; D^{15} 1.52, PELOUZE; D^0 1.559, KOLB (*Ann. Chim. Phys.* [4] **10**, (1867) 140); D^4 1.54212, $D^{14.2}$ 1.52234, $D^{24.2}$ 1.50394, VELEY u. MANLEY (*Proc. R. S.* **62**, (1898) 223; *C.-B.* **1898**, I. 428). — Erstarrt nach BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 441; *J. B.* **1878**, 35) bei —47°, nach DALTON zu einer butterartigen Masse erst bei —54°. — Kp. = 86°, MITSCHERLICH; KONOWALOW (*Ann.* (*Wied.*) **14**, (1883) 34; *J. B.* **1883**, 60). — Kp_{20}. einer farblosen S. von 99.70% HNO_3 = 35°, LUNGE u. REY (*Z. angew. Chem.* **1891**, 165). DD. der mit trockener Luft vermischten gasförmigen HNO_3: bei 40.5° = 2.373, bei 68.5° = 2.258, PLAYFAIR u. WANKLYN (*J. Chem. Soc.* (*London*) **15**, (1862) 142; *J. B.* **1861**, 22).

Die konz. HNO_3 raucht an der Luft und zieht fast ebenso begierig wie die H_2SO_4 Wasser an. Säure von D 1.526 erhitzt sich mit Schnee.

Bildungswärme nach THOMSEN (*Ber.* **12**, (1879) 2062):

$N,O_3,H = HNO_3 + 41510$ Kal.
$NO,O_2,H = HNO_3 + 63085$ „
$NO_2,O,H = HNO_3 + 43515$ „
$^1/_2(N_2O_4,O,H_2O) = HNO_3 + 18670$ „ ;

nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 779; *J. B.* **1880**, 117):

$N,O_3,H = HNO_3$ (gasförmig) + 34000 Kal.
= HNO_3 (flüssig) + 41600 „
= HNO_3 (fest) + 42200 „
= HNO_3 (gelöst) + 48800 „

Aeltere Literatur: THOMSEN (*Ber.* **5**, (1872) 181); BERTHELOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 162; *J. B.* **1874**, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] **9**, (1876) 161; *J. B.* **1876**, 99). — Lösungswärme: Beim Verdünnen von 1 Mol. HNO_3 mit 200 Mol. H_2O = 7150. Beim Verdünnen von

HNO_3 + 0.5 H_2O	mit viel Wasser:	+ 5150 Kal.
HNO_3 + 1.0 H_2O	„ „ „	+ 3840 „
HNO_3 + 1.5 H_2O	„ „ „	+ 3020 „
HNO_3 + 2.0 H_2O	„ „ „	+ 2320 „
HNO_3 + 3.0 H_2O	„ „ „	+ 1420 „
HNO_3 + 4.0 H_2O	„ „ „	790 „
HNO_3 + 5.0 H_2O	„ „ „	420 „
HNO_3 + 6 H_2O	„ „ „	+ 200 „
HNO_3 + 7 H_2O	„ „ „	+ 60 „
HNO_3 + 7.5 H_2O	„ „ „	0 „
HNO_3 + 8 H_2O	„ „ „	— 40 „
HNO_3 + 10 H_2O	„ „ „	— 90 „
HNO_3 + 15 H_2O	„ „ „	— 240 „
HNO_3 + 20 H_2O	„ „ „	— 180 „
HNO_3 + 40 H_2O	„ „ „	— 90 „
HNO_3 + 100 H_2O	„ „ „	— 20 „

BERTHELOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 769; *J. B.* **1874**, 80; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] 22, (1874) 536). — THOMSEN (*Ber.* **6**, (1873) 697; **7**, (1874) 772) fand kontinuierliche Wärmeentwicklung bis zu 5 H_2O, nämlich:

a =	$HNO_3 . aH_2O$, (100—a) H_2O	a =	$HNO_3 . aH_2O$, (a) H_2O
0.175	6650 Kal.	0.3125	1014 Kal.
0.5	5458 „	0.625	1393 „
1.0	4174 „	1.25	1556 „
1.5	3292 „	2,5	1878 „
2.5	2146 „		
3.0	1720 „		
5.0	758 „		

In bezug auf 1 Mol. des gelösten Stoffes fand Thomsen (*Ber.* **6**, (1873) 710) folgende Verdünnungswärmen:

Gelöster Körper		Anzahl der Wassermolekeln	Wärmeentwicklung für 1 Mol. des gelösten Stoffes
Salpetersäurehydrat HNO_3		20	+ 7510 Kal.
		320	+ 7580 „
Wasserhaltige Salpetersäure	$HNO_3 + H_2O$	320	+ 4280 „
	$HNO_3 + 2H_2O$	320	+ 2740 „
	$HNO_3 + 3H_2O$	320	+ 1830 „

Siehe auch G. Rousseau u. G. Tite (*Compt. rend.* **113**, (1891) 191; *J. B.* **1891**, 563); Sp. U. Pickering (*J. Chem. Soc.* (*London*) **63**, (1893) 436; *J. B.* **1893**, 83); Petersen (*Z. physik. Chem.* **11** (1893) 174); Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, (1898) 207; *C.-B.* **1898**, II. 169). — Ueber das thermische Verhalten gegen gelöste Salze siehe Berthelot (*Compt. rend.* **75**, (1872) 207, 363; *J. B.* **1872**, 85). — Ueber die Wärmeausdehnung N. Uschernai (*Ber.* **21**, (1888) 697).

Neutralisationswärme gegen NaOH = 13617 Kal., Thomsen (*Ann.* (*Pogg.*) **138**, (1869) 65; *J. B.* **1869**, 110); 14480 Kal., Andrews (*J. Chem. Soc.* (*London*) [2] **8**, (1870) 432); 13700 bzw. 13800 Kal., Berthelot (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1177; **87**, (1878) 671; *J. B.* **1874**, 116; *C.-B.* [3] **9**, 12). Neutralisationswärme gegen KOH = 14800 Kal.; gegen NH_3 = 12683, Th. Andrews, 12500 Kal. Berthelot. Gegen *Baryt* 13900, Berthelot. — Ueber die Wärmeentw. bei Oxydationen durch HNO_3 siehe Berthelot (*Compt. rend.* **90**, (1880) 779; *J. B.* **1880**, 120).

Besitzt unter allen einbasischen SS. die größte mittlere Affinität. Ostwald (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 328). — Refraktionsäquivalent = 17.24, J. H. Gladstone (*Phil. Mag.* [4] **36**, (1868) 311; *J. B.* **1868**, 118). — Reibungskoeffizienten der 100%igen HNO_3 für 0° und 10° $\eta_0 = 0.02275$, η_{10} 0.01770, S. Pagliani u. E. Oddone (*Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **11**, 415). — Ist $\eta = 1$ die innere Reibung des W., so ist für die HNO_3 $\eta = 1.0266$. R. Reyher (*Z. physik. Chem.* **2** (1888) 744). — Ueber den Assoziationsgrad der HNO_3 siehe E. Aston u. W. Ramsay (*J. Chem. Soc.* (*London*) **65**, (1894) 167).

B. *Der wässerigen Salpetersäure.* — Tabelle über die Dichten der wss. HNO_3 nach J. Kolb (*Ann. Chim. Phys.* [4] **10**, (1867) 140; *J. B.* **1866**, 143):

100 T. enthalten		Spez. Gew.		100 T. erhalten		Spez. Gew.	
HNO_3.	N_2O_5.	bei 0°.	bei 15°.	HNO_3.	N_2O_5.	bei 0°.	bei 15°.
100.00	85.71	1.559	1.530	79.00	67.71	1.481	1.456
99.84*	85.57	1.559*	1.530*	77.66	66.56	1.476	1.451
99.72*	85.47	1.558*	1.530*	76.00	65.14	1.469	1.445
99.52*	85.30	1.557*	1.529*	75.00	64.28	1.465	1.442
97.89*	83.90	1.551*	1.523*	74.01*	63.44	1.462*	1.438*
97.00	83.14	1.548	1.520	73.00	62.57	1.457	1.435
96.00	82.28	1.544	1.516	72.39*	62.05	1.455	1.432
95.27*	81.66	1.542*	1.514*	71.24*	61.06	1.450*	1.429*
94.00	80.57	1.537	1.509	69.96	60.00	1.444	1.423
93.01*	79.72	1.533*	1.506*	69.20*	59.31	1.441*	1.419*
92.00	78.85	1.529	1.503	68.00	58.29	1.435	1.414
91.00	78.00	1.526	1.499	67.00	57.43	1.430	1.410
90.00	77.15	1.522	1.495	66.00	56.57	1.425	1.405
89.56*	76.77	1.521*	1.494	65.07*	55.77	1.420*	1.400*
88.00	75.43	1.514	1.488	64.00	54.84	1.415	1.395
87.45*	74.95	1.513*	1.486*	63.59	54.50	1.413	1.393
86.17*	73.86	1.507*	1.482	62.00	53.14	1.404	1.386
85.00	72.86	1.503	1.478	61.21*	52.46	1.400*	1.381*
84.00	72.00	1.499	1.474	60.00	51.43	1.393	1.374
83.00	71.14	1.495	1.470	59.59*	51.08	1.391*	1.372*
82.00	70.28	1.492	1.467	58.88	50.47	1.387	1.368
80.96*	69.39	1.488*	1.463	58.00	49.71	1.382	1.363
80.00	68.57	1.484	1.460	57.00	48.86	1.376	1.358

Die mit * bezeichneten Werte wurden direkt analytisch erhalten.

100 T. enthalten		Spez. Gew.		100 T. erhalten		Spez. Gew.	
HNO_3.	N_2O_5	bei 0°.	bei 15°.	HNO_3.	N_2O_5.	bei 0°.	bei 15°.
56.10*	48.08	1.371*	1.353*	35.00	29.99	1.234	1.218
55.00	47.14	1.365	1.346	33.86*	29.02	1.226*	1.211*
54.00	46.29	1.359	1.341	32.00	27.43	1.214	1.198
53.81	46.12	1.358	1.339	31.00	26.57	1.207	1.192
53.00	45.40	1.353	1.335	30.00	25.71	1.200	1.185
52.33*	44.85	1.349*	1.331*	29.00	24.85	1.194	1.179
50.99*	43.70	1.341*	1.323*	28.00*	24.00	1.187*	1.172*
49.97	42.83	1.334	1.317	27.00*	23.14	1.180	1.166*
49.00	42.00	1.328	1.312	25.71*	22.04	1.171*	1.157*
48.00	41.14	1.321	1.304	23.00	19.71	1.153	1.138
47.18*	40.44	1.315*	1.298*	20.00	17.14	1.132	1.120
46.64	39.97	1.312	1.295	17.47*	14.97	1.115	1.105*
45.00	38.57	1.300	1.284	15.00	12.85	1.099	1.089
43.53*	37.31	1.291*	1.274*	13.00	11.14	1.085	1.077
42.00	36.00	1.280	1.264	11.41*	9.77	1.075	1.067*
41.00	35.14	1.274	1.257	7.72*	6.62	1.050	1.045*
40.00	34.28	1.267	1.251	4.00	3.42	1.026	1.022
39.00	33.43	1.260	1.244	2.00	1.71	1.013	1.010
37.95*	32.53	1.253*	1.237*	0.00	0.00	1.000	1.999
36.00	30.86	1.240	1.225				

Die mit * bezeichneten Werte wurden direkt analytisch erhalten.

Tabelle der Konzentration nach Graden Baumé von Kolb:

Grade nach Baumé	D	100 T. enthalten bei 0°		100 T. enthalten bei 15°	
		HNO_3	N_2O_5	HNO_3	N_2O_5
0	1.000	0.00	0.00	0.2	0.1
1	1.007	1.1	0.9	1.5	1.3
2	1.014	2.2	1.9	2.6	2.2
3	1.022	3.4	2.9	4.0	3.4
4	1.029	4.5	3.9	5.1	4.4
5	1.036	5.5	4.7	6.3	5.4
6	1.044	6.7	5.7	7.6	6.5
7	1.052	8.0	6.9	9.0	7.7
8	1.060	9.2	7.9	10.2	8.7
9	1.067	10.2	8.7	11.4	9.8
10	1.075	11.4	9.8	12.7	10.9
11	1.083	12.6	10.8	14.0	12.0
12	1.091	13.8	11.8	15.3	13.1
13	1.100	15.2	13.0	16.8	14.4
14	1.108	16.4	14.0	18.0	15.4
15	1.116	17.6	15.1	19.4	16.6
16	1.125	18.9	16.2	20.8	17.8
17	1.134	20.2	17.3	22.2	19.0
18	1.143	21.6	18.5	23.6	20.2
19	1.152	22.9	19.6	24.9	21.3
20	1.161	24.2	20.7	26.3	22.5
21	1.171	25.7	22.0	27.8	23.8
22	1.180	27.0	23.1	29.2	25.0
23	1.190	28.5	24.4	30.7	26.3
24	1.199	29.8	25.5	32.1	27.5
25	1.210	31.4	26.9	33.8	28.9
26	1.221	33.1	28.4	35.5	30.4
27	1.231	34.6	29.7	37.0	31.7
28	1.242	36.2	31.0	38.6	33.1

Grade nach Baumé	D	100 T. enthalten bei 0°		100 T. enthalten bei 15°	
		HNO_3	N_2O_5	HNO_3	N_2O_5
29	1.252	37.7	32.3	40.2	34.5
30	1.261	39.1	33.5	41.5	35.6
31	1.275	41.1	35.2	43.5	37.3
32	1.286	42.6	36.5	45,0	38.6
33	1.298	44.4	38.0	47.1	40.4
34	1.309	46.1	39.5	48.6	41.7
35	1.321	48.0	41.1	50.7	43.5
36	1.334	50.0	42.9	52.9	45.3
37	1.346	51.9	44.5	55.0	47.1
38	1.359	54.0	46.3	57.3	49.1
39	1.372	56.2	48.2	59.6	51.1
40	1.384	58.4	50.0	61.7	52.9
41	1.398	60.8	52.1	64.5	55.3
42	1.412	63.2	54.2	67.5	57.9
43	1.426	66.2	56.7	70.6	60.5
44	1.440	69.0	59.1	74.4	63.8
45	1.454	72.2	61.9	78.4	67.2
46	1.470	76.1	65.2	83.0	71.1
47	1.485	80.2	68.7	87.1	74.7
48	1.501	84.5	72.4	92.6	79.4
49	1.516	88.4	75.8	96.0	82.3
49.5	1.524	90.5	77.6	98.0	84.0
49.9	1.530	92.2	79.0	100.0	85.71
50.0	1.532	92.7	79.5		
50.5	1.541	95.0	81.4		
51.0	1.549	97.3	83.4		
51.5	1.559	100.0	85.71		

G. Lunge u. H. Rey (*Z. angew. Chem.* **1891**, 165; *J. B.* **1891**, 131) stellten auf Grund ihrer Beobachtungen bei Benutzung von ganz besonders sorgfältig gereinigter HNO_3 die folgende Tabelle der DD. der HNO_3 auf:

D^{15}_4	% HNO_3	D^{15}_4	% HNO_3	D^{15}_4	% HNO_3
1.00	0.10	1.18	29.38	1.36	57.57
1,01	1.90	1.19	30.88	1.37	59.39
1.02	3.70	1.20	32.36	1.38	61.27
1.03	5.50	1.21	33.82	1.39	63.23
1.04	7.26	1.22	35.28	1.40	65.30
1.05	8.99	1.23	36.78	1.41	67.50
1.06	10.68	1.24	38.29	1.42	69.80
1.07	12.33	1.25	39.82	1.43	72.17
1.08	13.95	1.26	41.34	1.44	74.68
1.09	15.53	1.27	42.87	1.45	77.28
1.10	17.11	1.28	44.41	1.46	79.98
1.11	18.67	1.29	45.95	1.47	82.90
1.12	20.23	1.30	47.49	1.48	86.05
1.13	21.77	1.31	49.07	1.49	89.60
1.14	23.31	1.32	50.71	1.50	94.09
1.15	24.84	1.33	52.37	1.51	98.10
1.16	26.36	1.34	54.07	1.52	99.67
1.17	27.88	1.35	55.79		

Da die technischen Salpetersäuren stets erhebliche Beimengungen von Stickstofftetroxyd enthalten und deshalb schwerer sind als die reinen SS., so gilt für sie die obige

Tabelle nicht ohne Korrektion. LUNGE u. MARCHLEWSKI (*Z. angew. Chem.* **1892**, 10) stellten die folgende Tabelle der Dichteänderung bei verschiedenem Gehalt an N_2O_4 (bzw. NO_2) auf:

N_2O_4	D.-Aenderung	N_2O_4	D.-Aenderung	N_2O_4	D.-Aenderung
0.25 %	0.00 050	4.50 %	0.02 875	8.75 %	0.05 825
0.50	75	4.75	3 050	9.00	6 000
0.75	0.00 150	5.00	3 225	9.25	6 160
1.00	300	5.25	3 365	9.50	6 325
1.25	475	5.50	3 600	10.00	6 500
1.50	675	5.75	3 775	10.25	6 600
1.75	775	6.00	3 950	10.50	6 975
2.00	0.01 050	6.25	4 175	10.75	7 135
2.25	1 250	6.50	4 300	11.00	7 300
2.50	1 425	6.75	4 475	11.25	7 450
2.75	1 655	7.00	4 650	11.50	7 600
3.00	1 800	7.25	4 720	11.75	7 750
3.25	1 985	7.50	5 000	12.00	7 850
3.50	2 165	7.75	5 165	12.25	8 050
3.75	2 350	8.00	5 325	12.50	8 200
4.00	2 525	8.25	5 500	12.75	8 350
4.25	2 690	8.50	5 660		

Um die D. der in einer technischen S. enthaltenen, von N_2O_4 freien HNO_3 zu erfahren, bestimmt man durch Titration mit $KMnO_4$ den Gehalt an N_2O_4, ermittelt mit dem Aräometer die D. der Fl. und subtrahiert von dem gefundenen Werte die in obiger Tabelle unter „Dichte-Aenderung" gegebene, dem erhaltenen Prozentgehalt an N_2O_4 entsprechende Zahl. Vgl. R. HIRSCH (*Chem. Ztg.* **12**, 911). —

H. PÜTZER (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1221) stellte eine Tabelle der DD. von 90 bis 100 %igen SS. auf, welche mit derjenigen von LUNGE u. REY völlig parallel läuft, aber gleichmäßig um 0.44 bis 0.53 % höhere spezifische Gewichte angibt. — Andere Tabellen siehe bei URE (*Schweigg. J.* **35**, 446); H. GOEBEL (*Dingl. pol. J.* **220**, (1876) 244); VELEY u. MANLEY (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, (1903) 1227; *C.-B.* **1904**, I. 145); WINTELER (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1009). — Aeltere Literatur: RICHTER (*Stöchiometrie* **3**, 64). — D^{18} von norm.-HNO_3 = 1.0324, E. H. LOOMIS (*Ann.* (*Wied.*) **60**, (1897) 547).

Ueber die Kpp. der wss. HNO_3 siehe oben unter „Konzentration" Seite 298 u. 299. — E. einer S. von D. 1.30 ist —19°, DALTON. Die Gefrierpunktskurve der wss. HNO_3 siehe bei PICKERING (*J. Chem. Soc.* (*London*) **63**, (1893) 436; *Ber.* **26**, (1893) 361 Ref.).

Tabellen der Lösungs- bzw. Verdünnungswärme s. oben Seite 300. $HNO_3 + 1^1/_2 H_2O$ gibt beim Mischen mit dem zweifachen Gewicht Schnee (= 10 Mol. H_2O) eine Temperaturerniedrigung von —56°. BERTHELOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1173; *J. B.* **1874**, 87). — Ueber die Wärmeausdehnung der wss. HNO_3 siehe C. FORCH (*Ann.* (*Wied.*) **55**, (1895) 100). — Die Dissoziationswärme (berechnet aus $^1/_{10}$ norm. Lsg. bei 35°) beträgt —1362 Kal. S. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 339; *J. B.* **1892**, 340).

Setzt man das elektrische Leitungsvermögen der norm.-HCl = 100, so ist dasjenige der norm.-HNO_3 = 99,6. W. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **30**, (1884) 93, 225; *J. B.* **1884**, 265); nach E. H. LOOMIS (*Ann.* (*Wied.*) **60**, (1897) 547) ist die Leitfähigkeit = 285.5×10^{-7}. — Der spezifische Widerstand nimmt bei Konzentrationen von 1.3 bis 30 % ab, anfangs mehr, dann weniger rasch. Erhöht man die Konzentration, so nimmt der Widerstand langsam zu bis 76 %, schließlich rascher bis das Maximum bei 96.12 % erreicht ist. Dann tritt plötzlich wieder eine Abnahme ein. Bei 1.3 %igen bis 96.12 %igen Lsgg. besitzt die Leitfähigkeit einen positiven Temperaturkoeffizient, bei höherer Konzentration wird er negativ. V. H. VELEY u. J. J. MANLEY (*Proc. R. S.* **62**, (1898) 223; *J. B.* **1898**, 438). Siehe auch O. GROTIAN (*Ann.* (*Pogg.*) **154**, (1874) 1, 215); W. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 307, 433); S. ARRHENIUS (*Recherches sur la conductibilité galvanique*

des électrolytes. Stockholm 1884); H. CROMPTON (*J. Chem. Soc.* (*London*) **53**, (1888) 116; *J. B.* **1888**, 378); R. LENZ (*Mém. de l'Acad de St. Pétersbourg* [5] **26**, 163; *Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **2**, 710). Ueber die Aenderung des Widerstandes mit der Temperatur siehe F. EXNER u. G. GOLDSCHMIDT (*Wien. Akad. Ber.* **76**, (1877) 455).

Der Diffusionskoeffizient k für HNO_3,1.9 H_2O = 2.08 bei 7°; für HNO_3,5H_2O = 2.05 bei 8°; für HNO_3,16.5 H_2O = 1.54 bei 6°. J. D. R. SCHEFFER (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 390). Nach G. UMOFF (*J. russ. phys. Ges.* **23**, 2, 335; *Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **16**, 180; *J. B.* **1892**, 254) ist der Diffusionskoeffizient in verd. Lsg. $326 \times 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec.}\right)$. Siehe auch J. J. COLEMAN (*Phil. Mag.* [5] **23**, (1887) 1; *J. B.* **1887**, 193); J. STEFAN (*Monath. Chem.* **10**, (1889) 201; *J. B.* **1889**, 210); J. H. LONG (*Ann.* (*Wied.*) **9**, (1880) 613). — Ueber den Reibungskoeffizient der HNO_3 verschiedener Konzentration siehe S. PAGLIANI u. E. ODDONE (*Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **11**, 415).

Die Molekularrefraktion der HNO_3 ändert sich beim Auflösen in W. nur wenig. GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* (*London*) **67**, (1895) 831; *J. B.* **1895**, 103). Eine konstante Molekularrefraktion der Lsgg. ergibt sich weder nach den Formeln von GLADSTONE u. DALE, noch von LORENTZ noch von PULVRICH: VELEY u. MANLEY (*Proc. R. S.* **68**, (1901) 128; *C.-B.* 1901, I. 1259). — Ueber das Absorptionsspektrum der HNO_3 in verschiedenen Konzentrationen siehe W. N. HARTLEY (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 103; *J. Chem. Soc.* (*London*) **83**, (1903) 658).

Tabelle der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in HNO_3 verschiedener Konzentration, W. H. PERKIN (*J. Chem. Soc.* (*London*) **63**, (1893) 57; *J. B.* **1893**, 67):

Molekulare Zus.	Prozent. Zusammensetzung	Drehung bei 15°	Molekulardrehung	Molekulardrehung — Wasser
HNO_3 + 0.019 H_2O	99.45 %	0.5292	1.226	1.207
HNO_3 + 2.701 H_2O	56.44	0.8042	3.678	0.977
HNO_3 + 7.311 H_2O	32.36	0.9066	8.163	0.852
HNO_3 + 9.555 H_2O	26.81	0.9238	10.360	0.805
HNP_3 + 12.030 H_2O	22.54	0.9350	12.783	0.753

Die spezifische elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene für HNO_3 = 0.2702, die doppelte molekulare Drehung = 1.8916. R. WACHSMUTH (*Ann.* (*Wied.*) **44**, (1891) 377; *J. B.* **1891**, 365).

Die Molekularvolume der Salpetersäurelsgg. lassen sich nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 769; *J. B.* **1874**, 80, 84; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **22**, (1874) 536) ausdrücken durch die Formel $V = 18n + 29 + \frac{39}{n + 3.2}$, wobei n die Anzahl der H_2O-Moleküle bedeutet.

VII. *Hydrate der Salpetersäure.* — Auf Grund der physikalischen Eigenschaften und der Konstanten wird die Existenz einer Anzahl von Hydraten der Salpetersäure angenommen: BERTHELOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 769; **1874**, 80) schließt aus der Lösungs- und Verdünnungswärme der HNO_3 auf das Bestehen des Hydrates HNO_3,2H_2O. Vgl. dagegen THOMSEN (*J. B.* **1874**, 84). — H. CROMPTON (*J. Chem. Soc.* (*London*) **53**, (1888) 116; *J. B.* **1888**, 378) nimmt auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit Hydrate der Formeln HNO_3,15H_2O und HNO_3,4H_2O an. — SP. U. PICKERING (*J. Chem. Soc.* (*London*) **63**, (1893) 436; *J. B.* **1893**, 83) leitete aus zwei scharfen Knicken in der Kurve der Lösungswärmen die Existenz von HNO_3,3H_2O und HNO_3,H_2O ab, womit auch Diskontinuitäten in der Gefrierpunktskurve völlig im Einklang stehen. Beide Hydrate lassen sich durch Ausfrieren aus den geeigneten Lsgg. in fester Form und genügender Reinheit herstellen. F. des Hydrates HNO_3,H_2O: —45°; F. des Hydrates HNO_3,3H_2O: —18.2°. — VELEY u. MANLEY (*Proc. R. S.* **62**, (1898) 223; **68** (1901) 128; **69** (1902) 86; *J. B.* **1898**, 438; *C.-B.* **1901**, I. 1259; **1902**, I. 7) folgern aus Diskontinuitäten der Kurve der spezifischen Widerstände, daß Hydrate HNO_3,2H_2O — HNO_3,H_2O — 2HNO_3,H_2O und vielleicht HNO_3,10H_2O existieren. Die Kurve der Brechungsindices verschieden konzentrierter Lsgg. läßt auf Hydrate mit 14.7 und

$1^1/_2$ Mol. H_2O schließen. Den Kontraktionen beim Mischen von HNO_3 mit verschiedenen Mengen W. entsprechen Hydrate mit 14, 7, 4, 3, $1^1/_2$ und 1 Mol. Wasser. S. auch VELEY (*Ber.* **28**, (1895) 928).

Orthosalpetersäure, $N(OH)_5$, existiert nur bei tiefer Temperatur und ist nur bei —15° vollkommen beständig. Lange Nadeln. F. = —35°; Kp_{13} = 40 bis 40.5° (unter Dissoziation). Wird bei —15° trockene Luft durch wasserhaltige Orthosalpetersäure geleitet, so verdunstet das W. und $N(OH)_5$ bleibt zurück.

Achtbasische Salpetersäure, $(HO)_4N.O.N(OH)_4$. Gut ausgebildete Prismen; F. = —39°.

Dreibasische Salpetersäure, $O = N(OH)_3$. Rhombische, an $AgNO_3$ erinnernde Tafeln. F. = —34° (Derselbe wird durch Beimengungen sowohl wasserärmerer als wasserreicherer HNO_3 herabgedrückt).

Vierbasische Salpetersäure, $(OH)_2ON.O.NO(OH)_2$, kleine, sternförmige Aggregate. F. = —65.2°; Kp_{24} = 21.5°. H. ERDMANN (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 431); F. W. KÜSTER (*Chem. Ztg.* **28**, 132) bestreitet dagegen die Existenz dieser Hydrate, da die Schmelzpunktkurve nur auf ein Mono- und Trinitrat schließen läßt. — Ueber Salpetersäurehydrate siehe auch WISLICENUS (*Ber.* **3**, (1870) 972); BOURGOIN (*Compt. rend.* **70**, (1870) 811); KOLB (*Ann. Chim. Phys.* [4] **10**, (1867) 140; *J. B.* **1866**, 143).

Man kennt einige Salze, welche von den angeführten Hydraten der HNO_3 abgeleitet werden können, z. B. die basischen Bleisalze: Die Verb. $6PbO,H_2O,N_2O_5$, LOEWE (*J. prakt. Chem.* **98**, (1866) 385) entspricht dem Hydrat $N(OH)_5$; die Salze $3PbO,N_2O_5$, LOEWE, und $2PbO,H_2O,N_2O_5$, BERZELIUS (*Gilb. Ann.* **46**, (1814) 142), CHEVREUIL (*Ann. Chim. Phys.* **83**, 70), können von dem Hydrat $O{=}N(OH)_3$ abgeleitet werden.

$N(<^{O}_{O}>Pb)_2$ O.Pb.OH

ON (—O.Pb.O—, —O.Pb.O—, —O.Pb.O—) NO

ON (—O.Pb.O—, —O.Pb.O—, —OH HO—) NO

Ester solcher Hydrate sind nicht bekannt. Läßt man Jodäthyl auf das obige, der Verb. $N(OH)_5$ entsprechende Bleisalz einwirken, so erhält man hauptsächlich $Pb(NO_3)_2$, PbJ_2 und Aethyläther. F. MEISSNER (*Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw.* **10** 29).

VIII. *Chemisches Verhalten.* — 1. *Zersetzung durch Licht und durch Hitze.* HNO_3 zersetzt sich, besonders in konzentriertem Zustand von wenigstens 1.4 spez. Gew., beim Stehen im Sonnenlicht. Sie färbt sich unter Entw. von O gelb. SCHEELE. Schwächere S. zers. sich nach Zusatz von H_2SO_4. GAY-LUSSAC. S. auch A. PEAKE (*Chem. N.* **29**, (1874) 268). Die von Radiumpräparaten ausgesandte Strahlung wirkt wie das Sonnenlicht. BERTHELOT (*Compt. rend.* **133**, (1901) 659; *C.-B.* **1901**, II. 1197). — Ueber die Zers. beim Destillieren siehe d. Bd., Seite 298. — Erhitzt man HNO_3 im Rohr unter höherem Druck, so entstehen rotgelbe Dämpfe und es hinterbleibt eine fast farblose, wasserhaltige HNO_3, welche beim Oeffnen des heißen Rohres verdampft und in letzterem nur schwach gefärbten Dampf verdünnter Säure hinterläßt. Bei vollständiger Vergasung im geschlossenen Rohr sind die Zersetzungsgase nahe der Glühhitze noch rotbraun; die D. des Dampfes beträgt bei

86°	100°	130°	160°	190°	220°	250°	256°
2.05	2.02	1.92	1.79	1.59	1.42	1.29	1.25

und bleibt von hier bis 312° konstant; sie ist also bei letzterer Temperatur die eines Gemenges von Stickstofftetroxyd, W. und O: $2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + O$ (berechnet: 1.20). Bei 86° sind 9.53%, bei 190° 49.34% HNO_3 zersetzt. Salpetrige S. entsteht nicht. Wasser mit 1% HNO_3 färbt sich im Rohr bei 250° noch deutlich rotgelb; solches mit $^1/_2$ % bei 265° schwach, bei höherer Temperatur nicht stärker. CARIUS (*Ber.* **4** (1871) 828; *Ann.* **169**, (1873) 273). — Durch eine weißglühende Porzellanröhre geleitet, zerfällt die HNO_3 in O, N und verdünntere HNO_3; glüht das Rohr

nur schwach, so entsteht O und Stickstofftetroxyd. SCHEELE. — Die Zers. erfolgt in der Wärme nach: $8HNO_3 = 4NO_2 + 4H_2O + N_2O + N_2 + 11\,O$. Ganz reine und wasserfreie HNO_3 zers. sich gar nicht. BRAHAM u. GATESHOUSE (*Instit.* **1874**, 421; *J. B.* **1874**, 223). — Nur die konzentriertesten Säuren zers. sich bei 155° in geringem Maße; erst bei 195° ist der Zerfall erheblich. Bei verdünnteren SS. läßt sich bei dieser Temperatur noch keine Zers. beobachten. V. H. VELEY (*Proc. R. S.* **52**, (1893) 27; *J. B.* **1892**, 590). — BERTHELOT (*Compt. rend.* **127**, (1898) 83; *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 325) fand, daß HNO_3, im zugeschmolzenen Rohr zwei Monate im Dunkeln aufbewahrt, nicht die geringste Zers. zeigte. Von 100° ab tritt im Dunkeln eine Zers. ein im Sinne von: $2HNO_3 = 2NO_2 + O + H_2O$. Die Zers. bleibt aber unvollkommen, weil sich W. bildet, das die S. verdünnt. Eine S. der Zus. $HNO_3,2.7H_2O$ erleidet im geschlossenen Gefäß bei 100° nahezu keinen Zerfall. — Säure, welche beim Destillieren kein Stickstofftetroxyd mehr bildet, entwickelt beim Erhitzen mit Platinmohr rote Dämpfe, und zwar um so mehr, je konzentrierter sie ist; HNO_3 von D. 1.35 wird schon im Dunkeln bei 0° durch Platinmohr zersetzt. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 103).

2. *Zersetzung durch den elektrischen Strom.* — Sehr starke HNO_3 leitet den elektrischen Strom gut und entwickelt an der Anode O, während sie sich in der Nähe der Kathode gelb, dann rot färbt und endlich NO entwickelt. Die mit den gleichen Vol. oder mit mehr W. verdünnte S. gibt am negativen Pol H, und zwar um so mehr, je stärker der Strom und je verdünnter die S. ist. Die Menge des O beträgt bei starker und schwacher S. so viel wie im Voltmeter, und ebenso die Menge des H, wenn die S. höchstens die D. 1.24 besitzt. FARADAY. — S. von der Zus. $2HNO_3,3H_2O$ entwickelt bei der Elektrolyse am negativen Pol anfangs kein Gas, dann lebhaft reines NO, das später mit wachsenden Mengen H gemischt ist. — Die Säure $HNO_3,7H_2O$ färbt sich am negativen Pol blau, entwickelt H mit etwas N vermischt, hierauf NO, welches zunimmt, den H verdrängt. Schließlich entwickelt sich auch kein NO mehr; die negative Zelle enthält dann NH_4NO_2. Am positiven Pol entwickelt sich lebhaft O. — Sehr verd. S. entwickelt am negativen Pol H, oder — bei schwächerer Verdünnung — H, etwas N und NH_3. Dabei konzentriert sich die S. am positiven Pol bis sie die Zus. $2HNO_3,3H_2O$ hat. E. BOURGOIN (*Compt. rend.* **70**, (1870) 811; *C.-B.* **1870**, 289). Nach anderen Angaben BOURGOIN's (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **12**, 435) wird auch N_2O, nach wieder anderen (*Ber.* **3**, (1870) 325) auch NH_2OH oder Aehnliches gebildet. Siehe auch BOURGOIN (*Compt. rend.* **69**, (1869) 890; *J. B.* **1869**, 152); BRESTER (*Zeitschr. Chem.* [2] **2**, (1866) 680; *J. B.* **1866**, 85); TH. BLOXAM (*Chem. N.* **19**, (1869) 289; *J. B.* **1869**, 151); P. A. FAVRE (*Compt. rend.* **73**, (1871) 890, 936; *J. B.* **1871**, 137). — Ueber die quantitative Reduktion zu NH_3 siehe d. Bd., Seite 319. Ueber die elektrolytische Darst. von NH_2OH-Salz aus HNO_3 siehe d. Bd., Seite 239.

3. *Verhalten gegen elektronegative Elemente.* — Schwefel wird durch HNO_3 um so leichter in H_2SO_4 verwandelt, je feiner er verteilt und je stärker die S. ist. Feinverteilter S, wie er bei Zers. von Metallsulfiden durch HNO_3 sich ausscheidet, oxydiert sich leicht und vollständig beim Verdunsten mit HNO_3 (Kp. = 86°) im Wasserbad; in kochender HNO_3 von D. 1.42 schmilzt er zu schwieriger oxydierbaren Tropfen. BUNSEN (*Ann.* **106**, (1885) 3). — Selen wird durch erwärmte HNO_3 in SeO_2 verwandelt. BERZELIUS. — Auf fein verteiltes Tellur wirkt HNO_3 (D: 1.25) schon bei —11° ein. Aus der Lsg. fällt beim Verdünnen mit W. das Anhydrid oder bei niedriger Temperatur das Hydrat der tellurigen S. aus, während basisch

salpetersaures Tellurdioxyd in Lsg. bleibt. D. KLEIN u. J. MOREL (*Compt. rend.* **99**, (1884) 540, 567; *J. B.* **1884**, 1569).

Leitet man Fluor in HNO_3, so ruft jede Gasblase eine Zers. mit Flamme hervor. Mischt man die Dämpfe, so tritt Explosion ein. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 224; *J. B.* **1891**, 400). — Jod, mit sehr konz. HNO_3 erwärmt, bildet Jodsäure und Stickstofftetroxyd. A. W. HOFMANN (*Ber.* **3**, (1870) 660).

HNO_3 (D. 1.2) löst bei gelindem Erwärmen Phosphor unter Wärmeentwicklung und B. von NO und etwas N [nach WITTSTOCK (*Berl. Jahrb.* **33**, 2, 142), nicht nach GMELIN, auch von N_2O] zu H_3PO_3 und H_3PO_4. Beim Abdampfen der Lsg. wird die H_3PO_3 durch überschüssige HNO_3 unter Entw. von NO völlig zu H_3PO_4 oxydiert. Nach PERSONNE (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **1**, 163), nicht nach L. A. BUCHNER, bildet sich auch NH_3. — Es entsteht ein farbloses Gas, entweder N, oder (in den meisten Fällen) N_2O. G. WATSON (*Chem. N.* **60**, (1889) 283; *J. B.* **1889**, 191). — Besonders bei S. von mittlerer Konzentration wird NH_3 gebildet. C. MONTEMARTINI (*Gaz. chim.* 28, (1898) I. 397; *J. B.* **1898**, 454). — Konz. HNO_3 gerät bei gewöhnlicher Temperatur mit P in immer heftigeres Aufwallen, bis die Hitze so weit gestiegen ist, daß der P in den HNO_3-Dämpfen mit glänzender Flamme verbrennt. Auch die stärkste S. löst anfangs einen Teil des P zu H_3PO_3. SCHÖNBEIN. Mit konz. HNO_3 befeuchtetes Papier, mit plattgedrücktem P geschlagen, bewirkt Knall. BRUGNATELLI. In HNO_3-Dämpfe gebracht, entzündet sich P und verbrennt mit intensivem weißen Licht. P. T. AUSTEN (*J. B.* **1889**, 333).

Mit Bor liefert schwach erwärmte HNO_3 Borsäure, NO und N. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Trägt man B in höchst konzentrierte HNO_3, so verbrennt es unter Feuererscheinung. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, (1895) 296).

Diamant oxydiert sich nicht in siedender HNO_3; rotglühende Kohle zeigt in der konz. S. lebhafte Verbrennung. Kohlenpulver zers. Salpetersäurehydrat selbst bei stärkster Kühlung unter Entw. von kohlendioxydfreiem Stickstofftetroxyd. SCHÖNBEIN (*Ann.* (*Pogg.*) **73**, (1848) 326; **100**, (1857) 12; *J. B.* **1847** und **1848**, 333; **1857**, 63). — Glimmende Kohle verbrennt im HNO_3-Dampf mit glänzendem Licht. P. T. AUSTEN (*Americ. Chem. J.* **11**, 172; *Chem. N.* **59** (1889) 208). — HNO_3 (D. 1.5) oxydiert im zugeschmolzenen Rohr Graphit bei 250 bis 260° langsam, bei 300 bis 330° in ein bis zwei Stunden. Sie oxydiert ferner bei 200 bis 320°, wobei sie selbst weitgehende Zers. erleidet, die organischen Verbb. zu CO_2 und W., auch diejenigen vollständig, welche S, J, Br oder Cl enthalten. CARIUS (*Ber.* **3**, (1870) 697). — S. auch G. LUNGE (*Chem. Ind.* 8, 2); A. SCOTT (*Chem. N.* **25**, (1872) 77; *J. B.* 1872, 216); FRISWELL (*Proc. Chem. Soc.* **1892**, 9; *Ber.* **26**, (1893) 580 Ref.); W. LUZI (*Ber.* **24**, (1891) 4085).

Silicium wird von HNO_3 nicht angegriffen. —

4. *Verhalten gegen Wasserstoff und gegen die Wasserstoffverbindungen elektronegativer Elemente.* — Wasserstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf HNO_3, FOURCROY. Auch bei 100° findet selbst unter Bedingungen, bei welchen die S. schon für sich allein unter O-Abgabe sich zers., keine Rk. statt. BERTHELOT (*Compt. rend.* **127**, (1898) 27; *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 321; *J. B.* **1898**, 440); s. auch J. A. WANKLYN u. W. J. COOPER (*Phil. Mag.* [5] **30**, (1890) 431; *J. B.* **1890**, 438). In Ggw. von Platinmohr wird konz. HNO_3 durch H rasch reduziert. Auf verd. HNO_3 wirkt das Gas langsamer ein, doch kann durch Erwärmen die Wirkung beschleunigt werden. Konz. HNO_3 gibt fast nur salpetrige S., verdünnte auch NH_3, und zwar um so mehr, je verdünnter sie ist. ST. COOKE (*Chem. N.* **58**, (1888) 103;

J. B. **1888**, 462). H mit HNO_3-Dampf durch ein glühendes Rohr geleitet, bewirkt heftige Verpuffung und B. von Stickstoff. FOURCROY. Mit HNO_3-dampf beladener H über erwärmten Platinschwamm geleitet, bringt diesen zum Glühen und liefert W. und NH_3. KUHLMANN; R. WAGNER (*Dingl. pol. J.* **183**, (1867) 76). — Führt man die Platinspitze eines Röhrchens, durch welches H geleitet wird, in eine Flasche mit HNO_3 soweit ein, daß sie eben die Oberfläche der S. berührt, so wird sie, wenn der H schon vorher entzündet war, weißglühend, und eine zart gefärbte, konische Flamme breitet sich vom Hals der Flasche bis zur Säureoberfläche aus, während weiße Nebel von NH_4NO_3 oder NH_4NO_2 entweichen. Wird die weißglühende Spitze in die S. selbst eingetaucht, so entwickeln sich rote Dämpfe, und der H fährt in der S. so lange zu brennen fort, bis dieselbe sehr verdünnt ist. HODKINSON u. LOWNDES (*Chem. N.* 58, (1888) 27; *J. B.* 1888, 453). — Im HNO_3-Dampf verbrennt H mit intensiv weißer Flamme. P. T. AUSTEN (*J. B.* **1889**, 333). — Naszierender H erzeugt niedere Oxyde des N, schließlich NH_3. In einigen Fällen tritt NH_2OH auf. — S. besonders Einw. der Metalle auf HNO_3.

NH_3-Gas verbrennt in HNO_3-Dampf, wenn es unter dem richtigen Druck aus einer Spitze ausströmt und entzündet wird, mit schön gelber Flamme. P. T. AUSTEN (*J. B.* **1889**, 333). — PH_3 wird durch konz. HNO_3 mit Heftigkeit zersetzt. GRAHAM. Hält man einen, mit heißer rauchender HNO_3 befeuchteten Glasstab über die Wasserfläche, aus der sich PH_3 entwickelt, so entzündet sich jede Gasblase. Warme rauchende HNO_3, in einen mit nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff gefüllten Zylinder getropft, bewirkt heftige Verpuffung. A. W. HOFMANN (*Ber.* **3**, (1870) 660). —

Von N_2O_4 ganz freie HNO_3 zersetzt Schwefelwasserstoffwasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht. A. VOGEL; MILLON. Auch durch Einleiten von H_2S wird reine verd. HNO_3 (D. 1.18) nicht zersetzt; enthält sie aber eine kleine Menge N_2O_4, nur so viel, als sich beim Stehen an der Luft bei 25° bildet, so wird nicht allein dieses, sondern sämtliche HNO_3 unter B. von S, H_2SO_4, NH_3, NO und N zersetzt. KEMPER (*Ann.* **102**, (1857) 342; *J. B.* **1857**, 130). Siehe auch JOHNSTON (*N. Ed. J. of Sc.* 6, 65; *Ann.* (*Pogg.*) **24**, (1832) 354); LECONTE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 180; *J. B.* **1847** u. **1848**, 386). — Gießt man in ein mit H_2S gefülltes Gefäß HNO_3, so schlägt nach einigen Augenblicken mit schwachem Laut eine blaue Flamme aus der Oeffnung unter B. roter Dämpfe, Oxydation des H und eines Teiles des S; ein Teil des S scheidet sich ab. A. W. HOFMANN (*Ber.* **3**, (1870) 658; *Zeitschr. Chem.* **1870**, 719). Im HNO_3-Dampf verbrennt H_2S mit glänzend gelber Flamme, wobei sich die Flasche mit dicken Dämpfen (wahrscheinlich von Nitrosulfonsäure) anfüllt. P. T. AUSTEN (*J. B.* **1889**, 333). — H_2Se wird durch rauchende HNO_3 unter Feuererscheinung zersetzt. A. W. HOFMANN. — Die Mischung von HNO_3 und HFl greift Silicium an. — Die Mischung von HNO_3 und wss. HCl bildet das Königswasser. Siehe bei diesem. — Gasförmige HNO_3 reagiert mit HCl-Gas auch in der Wärme nicht. P. T. AUSTEN (*J. B.* **1889**, 333). — HBr-Gas zers. die konz. HNO_3 bei 0° und darunter, indem sich Br, N_2O_4 und W. bildet; Verdünnung mit viel W. stellt die ursprünglichen Verbb. wieder her. SCHÖNBEIN. HBr-Gas erleidet durch HNO_3-Dampf nur geringe Zers., P. T. AUSTEN (*J. B.* **1889**, 333). — HJ zerfällt mit HNO_3; es entsteht W., J und NO; läßt man rauchende HNO_3 in einem mit HJ-Gas gefüllten Zylinder tropfen, so zerfällt dieses Gas mit roter Flamme unter Abscheidung von Jod. A. W. HOFMANN (*Ber.* **3**, (1870) 660; *Zeitschr. Chem.* **1870**, 719). Gasförmiger HJ scheidet beim Mischen mit

HNO_3-Dampf viel freies J ab. P. T. AUSTEN (*J. B.* **1889**, 333). Siehe auch A. ECKSTÄDT (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 59; *C.-B.* **1902**, I. 243).

5. *Verhalten gegen Oxyde elektronegativer Elemente.* — HNO_3 wird durch SO_2 schwieriger reduziert als HNO_2, außer bei Ggw. von H_2SO_4. Kocht man 1 Vol. HNO_3 (D. 1.4) mit 5 Vol. wss. SO_2-Lsg., so entwickelt sich N_2O und NO; bei weniger W. bildet sich vor dem Kochen plötzlich viel NO. Ein Gemisch von HNO_3 mit H_2SO_4 reagiert mit SO_2 je nach der Konzentration der H_2SO_4 in verschiedener Weise: α) Einleiten von SO_2 in ein Gemisch von H_2SO_4 mit 10% starker HNO_3 und 24stündiges Stehen der gesättigten Mischung hat die Abscheidung von Bleikammerkristallen zur Folge. Werden dieselben gelöst und leitet man neuerdings SO_2 ein, so färbt sich der Inhalt der dicht verschlossenen Flasche beim Stehen dunkelviolett und behält diese Farbe unter einer Atmosphäre von SO_2. Diese Fl. enthält nebeneinander SO_2, welches an der Luft oder im Vakuum entweicht, und HNO_2. — β) Gemenge von HNO_3 und verd. H_2SO_4 werden bei D. mindestens 1.34 der H_2SO_4 durch SO_2 unter B. von NO leicht zerlegt. Sind 30 ccm H_2SO_4 (D. 1.396) mit 5 bis 6 ccm HNO_3 (D. 1.25) vermischt, so färbt SO_2 schon in der Kälte die Mischung tief grün, bewirkt Aufschäumen, Entw. von NO und vollkommene Zers. der HNO_3. Bei höherer Konzentration der H_2SO_4 (D. 1.44 bis 1.496) werden die Mischungen bei einigem Einleiten blau, bei D. 1.53 der H_2SO_4 grasgrün bis gelbgrün, bei D. 1.63 gelb und hierauf farblos. Es wird also verd. HNO_3, welche SO_2 sonst nicht angreifen würde, zersetzt, wenn sie in H_2SO_4 gelöst ist. (Maßgebend für den Bleikammerprozeß! siehe bei „Schwefelsäure") R. WEBER. — Tropft man flüssiges SO_2 in Salpetersäurehydrat, so bilden sich rote Dämpfe und Bleikammerkristalle, die bei Ueberschuß von SO_2 wieder verschwinden, so daß wenig violette Masse, endlich gering gefärbte H_2SO_4 hinterbleibt. SESTINI (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **10**, (1868) 226; *J. B.* **1868**, 152). —

TeO_2 löst sich in heißer HNO_3 (D. 1.35); die Lsg. enthält „basisch salpetersaures Tellurdioxyd". D. KLEIN u. J. MOREL (*Compt. rend.* **99**, (1884) 540, 567; *J. B.* **1884**, 1569).

NO wird um so reichlicher absorbiert, je konzentrierter und kälter die HNO_3 ist. Dabei entsteht N_2O_4 und salpetrige S. unter anfangs gelber, dann grüner und endlich blauer Färbung. — Starke HNO_3 wird gelb, dann orange, olivgrün, hellgrün und endlich grünblau; dabei nimmt ihr Vol. und ihre Flüchtigkeit beträchtlich zu. PRIESTLEY (*Experim. and Observat.* **3**, 121). HNO_3 (D. 1.115) absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur wenig und färbt sich nicht, HNO_3 (D. 1.32) wird grün, solche von D. 1.41 orange, von D. 1.5 dunkelrotgelb, letztere S. entwickelt dann beim Erhitzen am meisten N_2O_4. THÉNARD. Durch Kältemischung gekühlte S. bildet beim Durchleiten von NO, wenn sie mehr als 2 Mol. H_2O (HNO_3, $2H_2O$) enthält, eine blaue Fl., aus der sich N_2O_3 abdestillieren läßt; bei weniger W. entsteht eine gelbe Fl., die N_2O_4 enthält. FRITZSCHE. — Leitet man NO in fast reines Monohydrat, so wird die S. zuerst gelb, dann orangerot und es erscheint ein rotes Oel auf der Oberfläche (N_2O_4); bei weiterem Einleiten wird das rote Oel grün, es entsteht allmählich eine gleichmäßig grüne Fl., die bei noch längerem Einleiten von NO blau wird (HNO_2 bzw. N_2O_3): a) $4HNO_3 + 2NO = 3N_2O_4 + 2H_2O$; b) $N_2O_4 + 2NO + 2H_2O = 4HNO_2$. V. H. VELEY (*Proc. R. S.* **52**, (1893) 27; *J. B.* **1892**, 589). Ueber das chemische Gleichgewicht bei der Reaktion: $HNO_3 + 2NO + H_2O = 3HNO_2$ siehe SSAPOSHNIKOW (*J. russ. phys. Ges.* **33**, (1901) 506; *C.-B.* **1901**, II. 1330). Gasförmige HNO_3 erzeugt mit NO tiefrote Dämpfe von Stickstofftetroxyd. P. T. AUSTEN (*J. B.* **1889**, 333). —

Feuchtes N_2O entzündet sich mit gasförmiger HNO_3 nicht, gibt aber dichte Wolken von NH_4NO_3. P. T. AUSTEN.

Mit Stücken von As_2O_3 entwickelt HNO_3 (D. 1.38) beim Erwärmen

N_2O_4. Nylander (*Zeitschr. Chem.* [2] **9**, 66). HNO_3 (D. 1.2) entwickelt anfangs N_2O_4, dann, weil sie verdünnter wird, NO. Bunge (*Zeitschr. Chem.* [2] **4**, (1868) 648; *J. B.* **1868**, 177). HNO_3 (D. 1.5) erzeugt reines N_2O_4, doch überzieht sich in ihr das As_2O_3 rasch mit einer Schicht As_2O_5, wodurch die Einw. geschwächt wird; HNO_3 (D. 1.38 bis 1.40) liefert ein dunkelgrünes Gemenge von HNO_2 (bzw. N_2O_3) und N_2O_4. Hasenbach (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 1). Siehe auch Witt (*Ber.* **11**, (1878) 756); A. Geuther (*Ann.* **245**, (1888) 96; *J. B.* **1888**, 506). — Gepulvertes glasiges As_2O_3 gibt 1) mit HNO_3 (D. 1.20) fast nur NO; 2) mit HNO_3 (D. 1.25) noch sehr viel NO, wenig N_2O_3; 3) mit HNO_3 (D. 1.30) noch etwas NO, vorwiegend N_2O_3; 4) mit HNO_3 (D. 1.35) fast kein NO mehr; 5) mit HNO_3 (D. 1.40) ein Gemenge von 100 Mol. N_2O_3 auf 136 Mol. N_2O_4; 6) mit HNO_3 (D. 1.45) 100 Mol. N_2O_3 auf 903 Mol. N_2O_4. G. Lunge (*Ber.* **11**, (1878) 1229). —

6. *Verhalten gegen Metalle.* — Löst oder oxydiert bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Siedehitze alle Metalle mit Ausnahme von Platin, Rhodium, Iridium und unter gewöhnlichen Umständen von Gold. Dabei bilden sich je nach der Natur des Metalles und nach den Versuchsbedingungen Lsgg. von Nitraten oder es entstehen Oxyde. Die HNO_3 wird je nach den Umständen teilweise oder ganz reduziert; dabei kann sich N_2O_4, NO, N_2O, N, NH_2OH und NH_3 bilden. Häufig beschleunigt die durch die Rk. frei werdende Wärme den anfangs langsameren Prozeß und steigert sich bisweilen bis zur Feuererscheinung (z. B. bei Einw. von konz. HNO_3 auf erhitzte Eisenfeile, auf schmelzendes Bi, Zn oder Zinn). Proust.

Natrium bewirkt beim Auflösen in HNO_3 (D. 1.36) Entw. von H, der sich an der Luft entzündet; bei Anwendung von HNO_3 (D. 1.056) entzündet er sich nicht mehr. Bloxam (*Chem. N.* **20**, (1869) 11; *J. B.* **1869**, 253). In gasförmiger HNO_3 entzündet sich Na und verbrennt mit intensiv gelbem Licht. P. T. Austen (*J. B.* **1889**, 333).

Mg verbrennt in gasförmiger HNO_3 mit dem bekannten weißen Licht. P. T. Austen (*J. B.* **1889**, 333).

Zink entwickelt mit HNO_3 (D. 1.2) N_2O, dem sich in dem Maße, wie die Erhitzung zunimmt, NO in steigender Menge beimengt. Pleischl (*Schweigg. J.* **38**, 461). H wird unter keinen Umständen entwickelt; die Menge des erzeugten NH_3 ist unabhängig von der Konzentration der Säure. Läßt man auf Zn Salpeters. einwirken, die im Liter 2 bis 20 g N_2O_5 enthält, so nimmt die Menge des entwickelten N mit steigender Konzentration ab und verschwindet bei 20 g N_2O_5 ganz; die Säuren mit 2 bis 4 g N_2O_5 geben kein N_2O, dagegen die stärkeren; NO wird nicht entwickelt (außer, nach einer einzigen Angabe Deville's, beim Kochen); HNO_2 wird in schwankender, nicht mit der Konzentration steigender Menge erzeugt. H. St.-Claire Deville (*Compt. rend.* **70**, (1870) 20, 550; *C.-B.* **1870**, 149, 225, 532). — C. Montemartini (*Gaz. chim.* **22**, (1892) a, 277; *Atti Accad. dei Lincei* (*Roma*) **1892**, I. 63; *J. B.* **1892**, 599) bestreitet die Richtigkeit der Behauptung, daß die Entstehung von NH_3 von der Konzentration unabhängig sei. — In gasförmiger HNO_3 läßt sich Zn nicht verbrennen. P. T. Austen (*J. B.* **1889**, 333).

KNO_3, zu einem Gemisch von Zn und verd. H_2SO_4 gegeben, verursacht Aufhören der H-Entw. und B. von NH_3. Bei konz. Lösung entweicht viel Stickoxyd. HCl wirkt wie H_2SO_4, aber schneller. Kuhlmann. — Ein Gemenge von Zn mit mäßig verd. HNO_3, welches NO entwickelt, liefert nach Zusatz von verd. H_2SO_4 bei lebhafterer Gasbildung hauptsächlich N_2O. H. Schiff (*Ann.* **118**, (1861) 84; *J. B.* **1861**, 152). — Enthalten auf Zn einwirkende Lsgg.

im Liter 45 bis 24 g SO_3 und zugleich 0.5 bis 21 g N_2O_5, so werden bei jeder dieser Mischungen NH_3, N, N_2O und HNO_2 gebildet; die Menge des anfangs frei werdenden H wird bei 38 SO_3 auf $6N_2O_5$ und mehr sehr klein und verschwindet dann ganz. Aehnlich bei Mischungen von HNO_3 und HCl, die aber bei größerem Gehalt an HNO_3 auch NO entwickeln. DEVILLE (*Compt. rend.* **70**, (1870) 550; *C.-B.* **1870**, 532). — MONTEMARTINI (*Gaz. chim.* 22, (1892) 277; *Ber.* **25**, (1892) 617 Ref.) führt die B. von NO auf sekundäre Rkk. zurück. — Bei Ggw. von NH_4NO_3 entsteht viel freier Stickstoff. J. J. ACWORTH (*J. Chem. Soc.* (*London*) [2] **13**, (1875) 828; *J. B.* **1875**, 173). S. auch VAN BIJLERT (*Z. physik. Chem.* **31**, (1899) 103).

Aluminium wird sowohl von warmer als auch von kalter HNO_3 angegriffen, von verdünnter mehr als von konzentrierter. Auch ist die Form des Al von Einfluß; dicke Platten von Al sind gegen kalte HNO_3 fast vollkommen widerstandsfähig. TH. B. STILLMANN (*J. Americ. Chem. Soc.* **19**, (1897) 711; *J. B.* **1897**, 806). Kalte HNO_3 ist in konz. wie in verd. Zustand praktisch ohne Einw. auf Al. Bei höherer Temperatur erfolgt lebhafte Einw. unter B. nitroser Gase. Al-Pulver und Al-Staub wirken stärker reduzierend auf die HNO_3 und geben manchmal NH_3. W. SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 475; *C.-B.* **1904**, II. 176).

HNO_3 (D. 1.2) mit der dreifachen Menge W. verdünnt (also ca. 7 %, N_2O_5 enthaltend) wirkt auf Fe in der Kälte nicht ein; bei zweifacher Verdünnung (gegen 9 % N_2O_5) entwickelt sich anfangs N_2O mit wenig NO gemischt, am Ende nur letzteres. PLEISCHL. — In HNO_3 (D. 1.21) löst sich Fe ohne Gasentw. zu $Fe(NO_3)_3$. H. GAUTIER u. G. CHARPY (*Compt. rend.* **112**, (1891) 1451; *J. B.* **1891**, 433). Siehe auch FREER u. HIGLEY (*Americ. Chem. J.* **21**, (1899) 377; *C.-B.* **1899**, II. 8). Konz. HNO_3 greift Fe nicht an, sondern verwandelt es in „passives" Metall. — Siehe darüber bei „Eisen".

Kupfer entwickelt mit HNO_3 (D. 1.217) bei -10^0 N_2O mit wenig NO, MILLON; bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt es mit verd. HNO_3 reines NO, bei steigender Temperatur oder höherer Konzentration der S. ist N beigemengt. Siehe auch ACWORTH (*J. Chem. Soc.* (*London*) [2] **13**, (1875) 828; *J. B.* **1875**, 173); G. O. HIGLEY (*Americ. Chem. J.* **17**, (1895) 18; *J. B.* **1895**, 571); FREER u. HIGLEY (*Americ. Chem. J.* **21**, (1899) 377; *C.-B.* **1899**, II. 8). Nach ARMSTRONG (*J. B.* **1877**, 22) ist das primäre Prod. der Reduktion durch Cu salpetrige Säure. — Ueber den Einfluß der HNO_2 auf die Löslichkeit des Cu in HNO_3 siehe unten.

Silber gibt beim Lösen in Salpetersäure NO und N, kein N_2O. ACWORTH (*J. Chem. Soc.* (*London*) [2] **13**, (1875) 828; *J. B.* **1875**, 173). Bei Einw. von HNO_3 verschiedener Konzentration bei ca. 70^0 entsteht nie N_2O oder N. Die Menge des gebildeten N_2O_4 ist um so größer, je konzentrierter die S. ist; aus verdünnteren Lsgg. wird hauptsächlich NO entwickelt. G. O. HIGLEY u. W. E. DAVIS (*Americ. Chem. J.* **18**, (1896) 587; *J. B.* **1896**, 413). Siehe auch FREER u. HIGLEY (*Americ. Chem. J.* **21**, (1899) 577). In konz. HNO_3 bleibt Ag ungelöst.

Quecksilber liefert beim Lösen in HNO_3 Stickoxyd, in der Wärme und bei starker Konzentration der S. zugleich Stickstoff. Besonders reichlich bildet sich N, wenn man in Ggw. von NH_4NO_3 löst. ACWORTH (*J. Chem. Soc.* (*London*) [2] **13**, (1875) 828; *J. B.* **1875**, 173). Beim Lösen von Hg in HNO_3 von 50 bis 70 % entsteht $Hg(NO_3)_2$, in solcher von 25 %, selbst bei Ueberschuß an HNO_3, Merkuronitrat. C. MONTEMARTINI (*Gaz. chim.* **22**, (1892) 397; *Ber.* **25**, (1892) 899 Ref.). — Ueber den Einfluß der Ggw. von HNO_2 siehe unten.

Reines Blei widersteht einer konz., weniger als 10 % W. enthaltenden HNO_3, selbst wenn die S. zum Kochen erhitzt wird. SKOGLUND (*D. R.-P.* 105704; *J. B.* **1899**, 471). Siehe auch G. O. HIGLEY (*Americ. Chem. J.* **17**,

(1895) 18; *J. B.* **1895**, 571). Unreines Pb (z. B. Sb-haltiges) wird viel stärker angegriffen als reines. G. Lunge u. E. Schmidt (*Z. angew. Chem.* **1892**, 624, 664); V. H. Veley (*J. Soc. Chem. Ind.* **10**, 204). Mit 2- bis 27.5 %iger HNO_3 bilden sich auch kleine Mengen NH_3. C. Montemartini (*Gaz. chim.* **22**, (1892) 397).

Mit Zinn zersetzt sich die HNO_3 bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Erhitzung; es entsteht SnO_2, NO, N_2O, N und NH_3. Bringt man 1 T. Sn in 16 T. HNO_3 (D. 1.2), so entwickelt sich, weil die Temp. nicht über 33° steigt, etwas reines N_2O; nimmt man weniger S., so daß die Erhitzung bis zu 44° geht, so ist dem N_2O Stickoxyd beigemengt. Pleischl (*Schweigg. J.* **38**, 461). — In verd. HNO_3 [1 Vol. HNO_3 (D. 1.42) + 2 Vol. H_2O] löst sich Sn bei 0° zu $Sn(NO_3)_2$, in konzentrierter zu $Sn(NO_3)_4$, welch letzteres Salz in säurehaltigem W. weniger l. ist als in reinem. R. Engel (*Compt. rend.* **125**, (1897) 709; *J. B.* **1897**, 570). Siehe auch R. Weber (*J. prakt. Chem.* [2] **26**, (1882) 121); Walker (*J. Chem. Soc.* (*London*) **63**, (1893) 845; *Ber.* **26**, (1893) 569 Ref.); Montemartini (*Gaz. chim.* **22**, (1892) 384; *Ber.* **25**, (1892) 898 Ref.); von Leent (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **17**, (1898) 86; *C.-B.* **1898**, I. 924).

Ueber das Verhalten der HNO_3 gegen Molybdän siehe Montemartini (*Gaz. chim.* **22**, (1892) 384; *Ber.* **25**, (1892) 898 Ref.); gegen Gallium, A. Dupré (*Compt. rend.* **76**, (1873) 720; *J. B.* **1878**, 254).

Salpeters. wirkt besonders dann auf die Metalle, wenn sie HNO_2 beigemischt enthält. So wird ganz reines Cu von reiner HNO_3 nicht angegriffen, wenn man durch starkes Bewegen und Einleiten eines CO_2-Stromes, sowie durch Zusatz von etwas Harnstoff die Einw. der HNO_2 hindert. F. H. Veley (*Chem. N.* **59**, (1889) 303; *J. Soc. Chem. Ind.* **8**, 858; *J. B.* **1889**, 516). Ag, Cu, Hg und Bi lösen sich in ca. 30 %iger HNO_3 von 30° nicht, wenn das Auftreten von salpetriger S. vermieden wird (z. B. durch Zusatz von H_2O_2, $KClO_3$, $KMnO_4$, $CO(NH_2)_2$). V. H. Veley (*Chem. N.* **63**, (1891) 3; *J. B.* **1891**, 431). Ist die HNO_3 stärker als 33 %ig, so läßt sich das Lösen nur beim Ag verhindern. Veley (*Ber.* **28**, (1895) 928).

Salpetersäuredampf liefert über glühende Metalle geleitet, Metalloxyd, N und W., oder, wenn das Metall das W. zersetzt, auch H.

Zusammenfassende Arbeiten über das Verhalten der HNO_3 gegen Metalle siehe bei J. J. Acworth u. H. E. Armstrong (*J. Chem. Soc.* (*London*) **32**, (1877) 54; *J. B.* **1877**, 222); Montemartini (*Gaz. chim.* **22**, (1892) a 277); E. Divers (*J. Chem. Soc.* (*London*) **43**, (1883) 443; *J. Soc. Chem. Ind.* **23**, (1905) 1182); Schönn (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 291).

7. *Verhalten gegen Metalloxyde und Metallsalze von niedriger Oxydationsstufe.* — Die niedrigen Oxyde vieler Metalle und ihre Salze werden durch HNO_3 bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur oxydiert, besonders FeO, SnO, Hg_2O, Cu_2O und ihre Salze. Ist das Metallsalz (z. B. $FeSO_4$) im Ueberschuß, und ist zugleich freie H_2SO_4 vorhanden, so wird die Gesamtmenge der HNO_3 zu NO reduziert. Bei Abwesenheit freier H_2SO_4 wird $^1/_3$ des Eisensalzes in Ferrinitrat verwandelt nach: $6FeSO_4 + 8HNO_3 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe(NO_3)_3 + 2NO + 4H_2O$. — Bei verd. HNO_3 (230 g im Liter) macht sich bei 0° keine, erst bei 25° eine langsame, bei 30° eine raschere oxydierende Wirkung auf $FeSO_4$ geltend. Bijlert (*Z. physik. Chem.* **31**, (1899) 103; *J. B.* **1899**, 472). S. auch V. H. Veley (*Proc. R. S.* **44**, (1888) 239; *J. B.* **1888**, 173). — $SnCl_2$ gibt mit HNO_3 Hydroxylamin, bei großem Ueberschuß an $SnCl_2$ Ammoniak. O. v. Dumreicher (*Wien. Akad. Ber.* **82**, (1880) 560); siehe auch E. Divers u. T. Haga (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 623); Schlesinger (*Repert.* [2] **35**, 74; *Berz. J. B.* **25**. 225); E. Pugh (*Chem. Soc. Qu. J.* **12**, 35; *J. B.* **1859**, 672).

8. *Verhalten gegen Metallchloride.* — Viele Metallchloride werden unter Entw. von chlorhaltigen Zersetzungsprodd. und B. von Nitraten zersetzt. Die vollständige Umwandlung in Nitrat erfolgt bei KCl und NaCl leicht beim Erwärmen mit 6 bis 7 T. HNO_3. L. SMITH (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **16**, (1853) 373; *J. B.* **1853**, 662). Es sind dazu, wenn man anfangs auf 40 bis 50°, zuletzt bis nahe zum Kochen erhitzt, auf 1 T. Kaliumchlorid 3, auf 1 T. Natriumchlorid 4, auf 1 T. Lithiumchlorid 5½ T. HNO_3 nötig. STAS. NH_4Cl entwickelt beim Erwärmen mit HNO_3 Stickoxydul, zugleich wenig Cl und N, mit konz. HNO_3 auch salpetrige Säure. L. SMITH (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **15**, (1853) 240; *J. B.* **1853**; 333). — $AsCl_3$ wird zu Arsensäure; die Chlorverbb. von Ce, La, Di, Cd, ferner Ferri-, Auri- und Platinichlorid werden nur schwierig und unvollständig zersetzt. H. WURTZ (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **25**, (1858) 371; **26**, (1858) 188; *J. prakt. Chem.* **76**, (1859) 31, 36; *J. B.* **1858**, **604**). $SbCl_3$, $BiCl_3$, $ZnCl_2$, CuCl und $CuCl_2$ werden nach SCHLESINGER (*Repert.* [2] **35**, 74; *Berz. J. B.* **25**, 225) zersetzt, nach WURTZ nur schwierig und unvollständig; aus $SbCl_3$ wird Antimonsäure. — Ueber die Einw. auf $SnCl_2$ siehe oben unter 7. — $PbCl_2$ wird von kochender HNO_3 (D. 1.3) zersetzt. — HNO_3 (D. 1.3) wirkt nicht auf HgCl, aber HNO_3 (D. 1.46) entwickelt beim Erhitzen NO und bildet $HgCl_2$ und $Hg(NO_3)_2$. $HgCl_2$ und AgCl werden nicht angegriffen. SCHLESINGER; H. WURTZ. Nach J. PIERRE (*Compt. rend.* **73**, (1871) 1090; *C.-B.* **1871**, 759) zersetzt kochende HNO_3 pulverförmiges AgCl, so daß nach dem Abdestillieren der Säure $AgNO_3$ auskristallisiert. Siehe auch d. Bd., Seite 298. — Luteokobaltchlorid wird durch Abdampfen mit starker HNO_3 völlig in Nitrat verwandelt. F. ROSE.

9. *Verhalten gegen Metallkarbide.* Metallkarbide, welche sich durch W. zersetzen lassen, werden durch höchstkonzentrierte HNO_3 nicht angegriffen. MOISSAN.

IX. *Salze der Salpetersäure. Nitrate.* (Früher häufig ohne Rücksicht auf die Base „Salpeter" genannt.) *Allgemeines.* — Die HNO_3 ist einbasisch; sie bildet vorwiegend neutrale Salze M^INO_3, außerdem basische. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, (1879) 320; *J. B.* **1879**, 221) u. E. GROSCHUFF (*Ber.* **37**, (1904) 1486; *C.-B.* **1904**, I. 1392) beschreiben auch saure Ammoniumnitrate. Vgl. d. Bd. S. 326. — Man erhält die Nitrate aus den Metallen, Oxyden oder Karbonaten durch Auflösen in der Säure. Konz. HNO_3 zers. das wasserfreie Na_2CO_3 und $PbCO_3$ nicht, $BaCO_3$ und $CaCO_3$ auch nicht beim Kochen, weil die betreffenden Nitrate in starker HNO_3 unl. sind und das zunächst erzeugte Salz als Kruste das übrige vor der Umsetzung schützt. Dagegen zers. die konz. HNO_3 das K_2CO_3 leicht, weil das entstehende KNO_3 sich leicht in ihr löst. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* **52**, (1833) 286; *Ann.* (*Pogg.*) **29**, (1833) 173). Mit A. gemischte HNO_3 dagegen zers. K_2CO_3 nicht, Na_2CO_3, $BaCO_3$, $MgCO_3$ langsam, $SrCO_3$ und $CaCO_3$ rasch, PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* **50**, (1832) 434; *Ann.* (*Pogg.*) **26**, (1832) 343), weil $Sr(NO_3)_2$ und $Ca(NO_3)_2$ in A., ersteres wenigstens in verdünntem, l. sind, während KNO_3 aus seiner salpetersauren Lsg. durch A. gefällt wird. Selbst auf KOH wirkt mit viel Ae. gemischte HNO_3 nur beim Erhitzen oder Schütteln ein. BRACONNOT. Ueber B. von Nitraten aus Chloriden siehe d. Bd. Seite 313. — Die Nitrate besitzen meistens kühlenden Geschmack. Sie sind mit Ausnahme einiger basischer Salze alle in W. löslich. — Das Ba-, Sr- und Pb-Nitrat sind in HNO_3 (D. 1.42 und höher) unlöslich. C. SCHULTZ (*Zeitschr. Chem.* [2] **5**, 531). — DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, (1879) 320; *J. B.* **1879**, 221) charakterisiert das Verhalten verschiedener Nitrate gegen HNO_3 folgendermaßen: α) Es lösen sich in großem Ueberschuß der S. unter B. bestimmt charakterisierter saurer Salze: die Nitrate des Kaliums, Ammoniums, Thalliums u. Rubidiums; β) es lösen sich in entwässertem Zustande leicht in der heißen rauchenden HNO_3 und scheiden sich beim Erkalten als neutrale Salze (mit geringerem Kristallwassergehalt als gewöhnlich) ab: die Nitrate von Mg, Mn, Zn, Al, Ur und Cu; γ) die übrigen Nitrate sind in konz. HNO_3 nicht oder kaum löslich. — Bei den Nitraten der seltenen Erden wächst die Löslichkeit

in HNO_3 mit dem Molekulargewicht der Base. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1019; *C.-B.* **1900**, I. 1011). —

In Aceton lösen sich die Nitrate des Al, NH_4, Ba, Cd, Ca, Ce, Cr, Di, K, La, Rb, Ag, Sr, Tl und die Uranylsalze, in Methylalkohol das Hg^{II}- und das Ag-Salz. W. EIDMANN *Inaug.-Diss., Gießen* **1899**).

Ueber die Bildungswärmen, Lösungswärmen, Verdünnungswärmen siehe bei den einzelnen Salzen.

Die hydrolytische Dissoziation der Nitrate ist geringer als bei den Chloriden, aber stärker als bei den Sulfaten. L. BRUNNER (*Z. physik. Chem.* **32**, (1900) 133). Für die Dissoziationsformel $K = \frac{C_i^n}{C_s}$ ist $n = 1.47$ für KNO_3, $= 1.40$ für $NaNO_3$, $= 1.55$ für $AgNO_3$. BANCROFT (*Z. physik. Chem.* **31**, (1899) 188).

Die elektromotorische Kraft von Metallen in Nitratlsgg. verhält sich zu derjenigen in Sulfatlsgg. wie 99.3 zu 100. F. STREINTZ (*Wien. Akad. Ber.* [2] **77**, (1878) 410).

Die kristallwasserhaltigen Nitrate kristallisieren fast durchweg mit 3, seltener mit $4H_2O$ bzw. mit Vielfachen davon. So bilden die Nitrate von Fe, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Zn Hydrate mit 3 und 6 Mol. H_2O, $Cd(NO_3)_2$ mit 2 und 4 Mol. H_2O. Unter -10^0 entstehen Hydrate mit 9 Mol. H_2O. R. FUNK (*Ber.* **32**, (1899) 96; *Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 393).

Isomorphie besteht zwischen den Nitraten des Bi, Di, La und Yttrium. WYROUBOFF (*Ber.* **31**, (1898) 1237).

$Mg(NO_3)_2$ bildet mit allen seltenen Erden bis zum Holmium (Yttrium ausgenommen) Doppelnitrate der allgemeinen Formel $2M^{III}(NO_3)_3,3Mg(NO_3)_2,24H_2O$. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1019; *C.-B.* **1900**, I. 1011).

In der Glühhitze werden alle Nitrate zersetzt: Dabei entwickeln einige (z. B. KNO_3) anfangs ziemlich reinen O und werden zu Nitriten, dann O und N; andere, welche leichter zersetzlich sind z. B. $Pb(NO_3)_2$, entwickeln O und N_2O_4; wieder andere, wasserhaltige — z. B. $Al(NO_3)_3$ — entwickeln HNO_3. Das Metall bleibt beim $Pb(NO_3)_2$ als PbO, beim $Mn(NO_3)_2$ als MnO_2, beim $AgNO_3$ als solches zurück. NH_4NO_3 zerfällt unter den meisten Bedingungen zu N_2O und Wasser. — Brennbare (sowohl metallische als auch nichtmetallische) Körper zersetzen die Nitrate gewöhnlich erst in der Glühhitze unter lebhafter, oft mit Explosion verbundener Feuererscheinung, wobei sich N entwickelt. Eine hierbei erzeugte Säure (z. B. H_2SO_4) vereinigt sich oft, wenigstens zum Teil, mit der Base des Nitrates.

Wasserstoff bildet beim Ueberleiten über schmelzendes KNO_3 W. und KNO_2; beim Einleiten in das geschmolzene Salz entzündet sich jede austretende Blase mit Knall und violettem Licht. SCHWARZ (*Dingl. pol. J.* **191**, (1869) 397; *C.-B.* **1869**, 655). — Auch bei längerer Berührung mit der wss. Lsg. von KNO_3 wird etwas KNO_2 gebildet. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 207). — Nascierender H reduziert die wss. Lsg. von Nitraten zunächst zu Nitriten; bei weiterer Einw. entsteht je nach den Bedingungen NH_3, NH_2OH, $H_2N_2O_2$ (siehe bei diesen Verbb.). — Gewisse Arten von Bakterien reduzieren die wss. Nitratlsgg. Zuweilen wird dabei in reichlicher Menge elementarer N entwickelt; der Rest des Nitratstickstoffs geht dann in NH_3 über. — Gewisse Anaërobien reduzieren nur bis zu Nitriten. Vielleicht erklärt sich dieses Reduktionsvermögen durch Wasserstoffentw. beim Stoffwechsel der betreffenden Bakterien. W. HERÄUS (*Inaug.-Diss., Berlin* 1886); U. GAYON u. G. DUPETIT (*Compt. rend.* **95**, (1882) 664, 1365; *J. B.* **1882**, 1235); G. C. u. P. F. FRANKLAND (*Z. angew. Chem.* **1889**, 408; *J. B.* **1889**, 2235); LEONE (*Atti Accad. dei Lincei* (*Roma*) [4] 5b, (1889) 171). — Die teilweise Reduktion zu Nitrit in wss. Lsg. erfolgt auch ohne Mitwirkung von Bakterien allein durch

Sonnenlicht; dabei soll O frei werden. E. LAURENT (*Bull. Acad. Belg.* [3] **21**, 337; *Ber* **24**, (1891) 520 Ref.). —

Kohle wird durch Salpeter schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes des KNO_3 ohne Feuererscheinung zu CO_2 oxydiert, wobei N, NO und salpetrige S. auftreten; es bleibt als Rückstand, je nach den angewandten Mengen und nach der Temperatur, KNO_2 oder K_2CO_3; bei Ueberschuß von KNO_3 entsteht nur KNO_2. A. VOGEL jun. (*N. Jahrb. Pharm.* **4**, 1; *J. B.* **1855**, 334). — CO reduziert bei Glühhitze KNO_3 (und $Ba(NO_3)_2$) unter B. von KOH und K_2CO_3. STAMMER (*Ann.* (*Pogg.*) **82**, (1851) 135; *J. B.* **1851**, 307). Nach VOGEL wirkt CO nicht auf schmelzenden Salpeter; nach GOLDSCHMIDT (*Ber.* **28**, (1895) 1030 Ref.) entstehen Nitrite. — Alkalinitrate verpuffen beim Erhitzen mit KCN sehr heftig. — Phosphor verpufft mit einigen Nitraten schon beim Daraufschlagen. Er zers. wss. Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ beim Kochen, nicht die Lsg. von $Ba(NO_3)_2$. SLATER (*Chem. Gaz.* **1853**, 329; *J. B.* **1853**, 322). — H_2S, durch die Lsgg. einiger Nitrate (z. B. des $Ba(NO_3)_2$) geleitet, bildet besonders beim Erwärmen S, H_2SO_4 und NH_3 JOHNSTON. Ueber die Wärmeentw. bei der Einw. von H_2S auf verschiedene Nitrate in wss. Lsg. siehe THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, (1879) 1). — Leitet man gasförmiges CS_2 auf geschmolzenen, glühenden Salpeter, so bildet sich unter Entw. von CO_2 und nitrosen Dämpfen KCNS und K_2SO_4. Beim Erhitzen von CS_2 mit wss. Lsgg. von Nitraten im geschlossenen Rohr entsteht CO_2. SCHLAGDENHAUFFEN (*J. Pharm.* [3] **34**, 175). — Natriumsulfid erzeugt je nach der Temperatur Nitrit, NH_3 oder Stickstoff. Werden Sodamutterlaugen, welche Na_2S enthalten, mit $NaNO_3$ auf 138 bis 143° erhitzt, so zersetzen sie sich ruhig unter B. von Nitrit und Sulfat; bei 154° wird viel NH_3 entwickelt nach: $Na_2S + NaNO_3 + 2H_2O = Na_2SO_4 + NaOH + NH_3$; weit über 154° entweicht N nach: $5Na_2S + 8NaNO_3 + 4H_2O = 5Na_2SO_4 + 8NaOH + 8N$. PH. PAULI (*Phil. Mag.* [4] **23**, (1862) 248; *J. B.* **1862**, 114). — Arsen zers. einige Nitrate beim Kochen unter B. von arseniger S., SLATER (*Chem. Gaz.* **1853**, 329; *J. B.* **1853**, 322). — Zinn zers. einige Nitrate schon in der Kälte.

Jod zers. geschmolzenes $AgNO_3$ heftig unter B. von NO_2 (bzw. N_2O_4) und $AgJO_3$ nach: $6AgNO_3 + 6J = 2AgJO_3 + 4AgJ + 3N_2O_4$. WELTZIEN (*Ann.* **115**, (1860) 219). — Chlor wirkt auf $AgNO_3$ bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; bei 95° wird N_2O_5 und ein dem absorbierten Cl gleiches Vol. O gebildet. DEVILLE. Es entsteht zunächst NO_2Cl, das sich mit mehr $AgNO_3$ in obige Prodd. umsetzt. ODET u. VIGNON (*Compt. rend.* **69**, (1869) 1142; **70**, (1870) 96; *C.-B.* **1870**, 206).

PCl_3 bildet mit Salpeter NOCl und $POCl_3$, NAQUET (*Bull. Soc.* (*Paris*) 9. März 1860; *J. B.* **1860**, 102). $POCl_3$ erzeugt nach MILLS (*Ber.* **3**, (1870) 626) mit Nitraten P_2O_5, Metallchlorid und andere Prodd.; nach ODET u. VIGNON (*Compt. rend.* **69**, (1869) 1142; *C.-B.* **1870**, 206) bilden $AgNO_3$ und $Pb(NO_3)_2$ mit $POCl_3$ Nitrylchlorid.

Ueberschüss. HCl bildet bei Einw. auf Nitrate Metallchloride, Cl und N_2O_4 (oder NOCl? Vgl. Königswasser). Die Umwandlung geht bei KNO_3 und $NaNO_3$ schwieriger vor sich als umgekehrt die Zers. der Metallchloride durch überschüssige HNO_3, L. SMITH (*J. Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **16**, (1853) 373; *J. B.* **1853**, 662); sie erfolgt leicht beim Erwärmen im HCl-Gas. BAUMHAUER (*J. pr. Chem.* **78**, (1859) 205; *J. B.* **1859**, 128). Die Nitrate der Erdalkalien dagegen zeigen beim Ueberleiten von HCl-Gas keine Einw., $LiNO_3$ nur eine geringe. SPIEGEL („*Der Stickstoff*", *Braunschweig* 1903, Seite 260). — Erhitzt man mit NH_4Cl gemengtes KNO_3 zum Glühen, so entsteht Kaliumchlorid. H. ROSE, STAS. — Die Nitrate werden in der Kälte durch H_2SO_4, bei wenig erhöhter Temperatur durch H_3PO_4, As_2O_5 und HFl, in der Glühhitze auch durch B_2O_3 und SiO_2 zers.; dabei entstehen die Salze dieser Säuren. Auch Borax und $K_2Cr_2O_7$ wirken so. — Thonerde, einige Metallchloride ($CaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$) einige Sulfate und Mn_2O_3 zersetzen die Nitrate beim

Glühen und entwickeln die Zersetzungsprodd. der HNO_3, bei Ggw. von W. auch unzersetzte HNO_3. $MnCl_2$ wirkt auf $NaNO_3$ bei ca. 230° nach: $5MnCl_2 + 10NaNO_3 = 2Mn_2O_3 + MnO_2 + 10NaCl + 5N_2O_4 + 2O$; Mn_2O_3 befördert die Zers. des $NaNO_3$ beim Schmelzen. Na_2SO_4 und $ZnSO_4$ zersetzen erst bei hoher Temperatur. F. KUHLMANN (*Compt. rend.* 55, (1862) 246; *J. prakt. Chem.* 88, (1863) 505). Sämtliche Alkalinitrate werden durch Erhitzen mit sämtlichen Sulfaten (ausgenommen sind die Alkalisulfate) unter Austreibung der HNO_3 zers. (Nachweis von Alkalinitraten auf trocknem Wege). E. P. PERMAN (*Chem. N.* 83, (1901) 193; *C.-B.* **1901**, I. 1216).

X. *Physiologisches Verhalten der* HNO_3. — Färbt die Haut gelb und zerstört sie rasch. Greift alle tierischen Stoffe an und verändert sie, weshalb sie stark giftig wirkt.

XI. *Konstitution.* — Der Salpetersäure wird fast allgemein die Struktur $HO-N{\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \diagdown O}{}}}$ zugeschrieben. — KANONNIKOW (*J. russ. phys. Ges.* **1884**, I. 119; *Ber.* **17**, (1884) 157 Ref.) stellte auf Grund des mittleren Refraktionsäquivalentes (aus 8 Salzen zu 13.75 gefunden) die Formel $HO-N{\overset{\displaystyle / O}{\underset{\displaystyle \diagdown O}{}}}\Big|$ auf. — J. W. BRÜHL (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 577; *Ber.* **31**, (1898) 1350) spricht sich auf Grund der spektrochemischen Unterss. der Säure, ihrer Ester und der Salze für die Konstitution $HO.O.N = O$ aus und hält es für wahrscheinlich, daß in der S. ein lockeres Molekulargefüge vorliegt, in welchem der Wasserstoff, um den Komplex rotierend, mit allen drei Sauerstoffatomen abwechselnd in Beziehung tritt, so daß die obige Formel nur als eine Zustandsphase zu denken ist. — Siehe auch G. WATSON (*Chem. N.* **60**, (1889) 283; *J. B.* **1889**, 191).

N. TSCHERNAI (*J. russ. phys. Ges.* **1889**, I. 73; *Ber.* **22**, (1889) 218 Ref.) schließt aus den Ausdehnungskoeffizienten der Nitratlsgg. und aus den Aenderungen derselben mit der Temperatur, daß die Salpetersäure selbst mindestens als Doppelmolekül $(NO_3H)_2$ in Lsg. vorhanden sein muß. Auch fanden E. ASTON u. W. RAMSAY (*Chem. Ztg.* **18**, 179) das Molekulargewicht bei Temperaturen zwischen 11.6 und 46.2° = 105.9, während für sich $H_2N_2O_6$ 126, für HNO_3 nur 63 berechnet.

XII. *Analytisches.* — A. *Nachweis.* 1. *Durch Erhitzen.* — Beim Erhitzen im Glühröhrchen geben die meisten Nitrate (wenn sie nicht in zu geringer Menge vorhanden) sichtbare rote Dämpfe, besonders bei Zusatz von etwas PbO. STEIN (*Dingl. pol. J.* **155**, (1860) 416).

2. *Mit Kupfer und Schwefelsäure.* — HNO_3 und die Nitrate entwickeln mit konz. H_2SO_4 und metallischem Cu Dämpfe von NO.

3. *Durch Verbrennen auf der Kohle.* — Auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, verbrennen die Nitrate lebhaft.

4. *Mit Ferrosulfat.* — Wird die wss. Lsg. von HNO_3 oder von Nitraten mit dem gleichen Vol. konz. H_2SO_4 gemischt und vorsichtig mit konz. $FeSO_4$-Lsg. überschichtet, so entsteht an der Berührungsstelle der beiden Fll. eine dunkelbraune Zone, bei Ggw. von sehr geringen Mengen HNO_3 eine amethystfarbene Zone. DESBASSINS DE RICHEMONT (*J. ch. méd.* **11**, 507); WACKENRODER (*Ann.* **18**, (1836) 158); A. VOGEL jun. (*Z. anal. Chem.* **5**, 230); TH. BOLAS (*Chem. N.* 28, (1873) 248; *J. B.* **1873**, 917); ROSA (*Gaz. chim.* **15**, (1885) 295). An Stelle der $FeSO_4$-Lsg. läßt sich ebensogut die viel besser haltbare Lsg. von Ferroammonsulfat verwenden. AUSTEN u. CHAMBERLAIN (*Americ. Chem. J.* 5, (1883) 209; *J. B.* **1883**, 1541); HAGER (*C.-B.* **1884**, 621). ½ mg Salpeter läßt sich nach dieser Methode noch deutlich nachweisen. WAGNER (*Z. anal. Chem.* **1881**, 329).

5. *Mit Manganosalz.* — Lsgg. von Manganosalzen in konz. HCl geben mit HNO_3 und mit Nitraten nach dem Aufkochen eine recht haltbare grünschwarze Färbung, die beim Verdünnen mit W. sofort verschwindet. (Ebenso verhalten sich Chlorate, Hypochlorite, Chromate, PbO_2, nicht aber Nitrite). DE KONINCK (*Bull. ass. belge des chim.* **16**, 94; *C.-B.* **1902**, II. 14).

6. *Mit Ferrocyankalium.* — Vermischt man ein Nitrat mit einigen Tropfen Ferro-

cyankaliumlsg. und etwas HCl, erwärmt auf 70 bis 80°, neutralisiert nach dem Erkalten mit Alkalikarbonat und setzt 1 bis 2 Tropfen Alkalisulfid hinzu, so tritt infolge der B. von Nitroprussidverbb. violette Färbung ein. E. W. DAVY (*Phil. Mag.* [4] **5**, (1853) 300; *Ann.* **88**, (1853) 384).

7. *Mit Kaliumjodid.* — Nach dem Umrühren einer angesäuerten Nitratlsg. mit einem Cd- oder Zn-Stab, oder nach dem Schütteln mit Zn-Amalgam oder Zinkstaub scheidet dieselbe infolge B. von HNO_2 aus Alkalijodid Jod aus. (Jodstärkereaktion.) SCHÖNBEIN; F. H. STORER (*Chem. N.* **36**, (1877) 115; *J.-B.* **1877**, 1039); O. BINDER (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 605).

8. *Mit Phenolschwefelsäure.* — Ein bis zwei Tropfen Phenolschwefelsäure (1 Tl. Phenol, 4 Tle. H_2SO_4, 2 Tle. W.) zu dem auf 100° erwärmten Salz gefügt, verursachen rötliche Färbung, welche durch NH_3 gelb oder grüngelb wird. (B. von Pikrinsäure). H. SPRENGEL (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 115; *J. B.* **1863**, 671); s. auch H. HAGER (*C.-B.* **1884**, 621); W. H. INCE (*Pharm. J. Trans.* [3] **16**, (1886) 832; *J. B.* **1886**, 1917). — RUSSWURM (*Pharm. Centralh.* **40**, 510) verwendet unter sonst ähnlichen Versuchsbedingungen Kresol.

9. *Anilin; p-Toluidin.* — Beim Zufließen von Nitratlsg. zur Mischung von 1 ccm H_2SO_4 mit $^1/_2$ ccm Anilinsulfatlsg. entsteht Rotfärbung. C. D. BRAUN (*Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 71; *J. B.* **1867**, 839). — Nach REICHHARD (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 214; *C.-B.* **1871**, 495) vermischt man das Nitrat mit zwei Tropfen Anilinlsg. und fügt zwei bis sechs Tropfen H_2SO_4 dazu, worauf sogleich oder beim Bewegen eine rote oder braunrote, beim Schütteln eine violette, blaue oder rotblaue Färbung eintritt. Bei Verdünnung 1:1000 nicht mehr wahrnehmbar. — A. LONGI (*Gaz. chim.* **13**, (1883) 465; *J. B.* **1883**, 1541) verwendet unter sonst gleichen Bedingungen p-Toluidinsulfat, welches Rotfärbung verursacht. S. auch ROSENSTIEHL u. LAUTH (*C.-B.* **1886**, 123).

10. *Diphenylamin.* — Eine Lsg. von ganz wenig Diphenylamin in konz. H_2SO_4 (0.1 g im Liter) wird durch Spuren von HNO_3 gebläut. E. KOPP (*Ber.* **5**, (1872) 284 Korr.). Dieselbe Färbung wie HNO_3 geben auch die Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, unterchlorige S., Vanadinsäure, Chromsäure, Uebermangansäure, ferner Ferrisalze, H_2O_2. C. LAAR (*Ber.* **15**, (1882) 2086). Siehe auch CIMMINO (*Z. anal. Chem.* **38**, (1899) 429); UTZ (*Pharm. Ztg.* **45**, 229); LONGI (*Gaz. chim.* **13**, (1883) 465; *J. B.* **1883**, 1541); SETTEGAST (*Ann.* (*Wied.*) **7**, (1879) 242); G. LUNGE u. A. LWOFF (*Z. angew. Chem.* **1894**, 345); R. HEFELMANN (*Z. öffentl. Chem.* **7**, (1901) 200); G. FRERICHS (*Arch. Pharm.* **243**, 80; *C.-B.* **1905**, I. 957); J. BAY (*Compt. rend.* **140**, (1905) 796). — Nach A. WAGNER (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 329) ist so $^1/_{500}$ mg Salpeter noch nachweisbar. Nach A. LONGI (*Z. anal. Chem.* **23**, (1884) 350) wird die Rk. erst bei der Verdünnung 1:2000000 unsicher.

11. *Brucin.* — Die wss. Lsg. der Nitrate mit wss. Lsg. von Brucin vermischt, dann über konz. H_2SO_4 geschichtet, gibt an der Berührungsstelle eine rosenrote, am unteren Rand gelbe Zone. BERTHUNOT (*J. Pharm.* 27, 560; *Berz. J. B.* 22, 174). Oder man übergießt den Rückstand einer eingedampften nitrathaltigen Lsg. mit konz. H_2SO_4 und fügt ein Körnchen Brucin zu. (Rotfärbung). — Nach REICHHARDT (*Arch. Pharm.* **145**, (1871) 108; *J. B.* **1871**, 893) ist die Rk. noch deutlich bei der Verdünnung 1:100000, nach NICHOLSON (*Chem. N.* 25, (1872) 89) bei 1:10000000. Siehe auch E. LUCK (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 406; *Zeitschr. Chemie* **1870**, 274); P. WALDEN (*Ber.* **20**, (1887) 740); KERSTING (*Ann.* **125**, (1863) 254); SCHÖNN (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 211); BÖHNE (*Ber.* **11**, (1878) 741); LINDO (*Chem. N.* **37**, (1878) 98; *J. B.* **1878**, 912); LUNGE u. LWOFF (*Z. angew. Chem.* **1894**, 345); R. BÖTTGER (*N. Rep. Pharm.* **23**, (1874) 120).

12. *Indigo.* — Die Lsg. der Nitrate gemischt mit konz. H_2SO_4 und wenig Indigotinktur führt beim Erhitzen die blaue Farbe der letzteren in gelb über. Zusatz von NaCl vermehrt die Empfindlichkeit der Probe. LIEBIG (*Schweigg. J.* **49**, 257). Nach A. WAGNER (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 329) läßt sich so $^1/_{60}$ bis $^1/_{70}$ mg Salpeter noch nachweisen; die Empfindlichkeit der Rk. ist aber viel geringer, wenn das W. organische Substanzen enthält.

13. *Cinchonamin.* — ARNAUD u. PADÉ (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1488; **99**, (1884) 190; *J. B.* **1884**, 1573) benützen die Schwerlöslichkeit des Cinchonaminnitrats zum Nachweis der HNO_3.

14. *Diphenylenanilodihydrotriazol.* — Diese Verb., im Handel als „Nitron“, liefert ein in W. swl. Nitrat. Zu fünf bis sechs ccm der zu prüfenden Fl. gibt man einen Tropfen verd. H_2SO_4 und fünf bis sechs Tropfen einer 10%igen Lsg. von Nitron in 5%iger Essigsäure. Bei Ggw. größerer Mengen HNO_3 entsteht ein voluminöser weißer Nd.; bei sehr verd. Lsgg. kristallisieren (ev. nach Abkühlen auf 0°) langsam Nädelchen aus. Der Nachweis gelingt noch bei der Verdünnung 1:60000 bei Zimmertemperatur, bzw. 1:80000 bei 0°. Er ist nur dann eindeutig, wenn die folgenden SS. vorher entfernt werden oder die beigefügte Fällbarkeitsgrenze durch Verdünnen überschritten wird: HBr (1:800); HJ (1:20000); HNO_2 (1:4000); CrO_3 (1:6000); $HClO_3$ (1:4000); $HClO_4$ (1:50000); HCNS (1:15000). M. BUSCH (*Ber.* **38**, 1905) 861); A. GUTBIER (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 494).

15. *Weitere Reagenzien.* — Außerdem wurden vorgeschlagen und besprochen: *Pyrogallussäure*, CLUTMANN (*Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 225); NENCKI (*Ber.* **27**, (1894) 2737);

Curtmann (*J. B.* **1885**, 1910); Rosenfeld (*Z. anal. Chem.* 29, (1890) 661). — *Furfurobenzoin*, H. Schiff (*Ann.* **201**, (1880) 355). — Mischung von *Dimethylanilin, p-Toluidin und konz. H_2SO_4*; Woodruff (*J. Americ. Chem. Soc.* **19**, (1897) 156). — *Karbazol.* Hooker (*Ber.* **21**, (1888) 3302; *Americ. Chem. J.* **11**, 249; *Ber.* **22**, (1889) 605 Ref.). — *Salizylsäure*, G. Loof (*Pharm. Centralh.* **31**, 706; *Z. angew. Chem.* **1890**, 713; **1890**. 2404). — *Resorcin*, D. Lindo (*Chem. N.* 58, (1888) 176). — *α-Naphtol*, Hager (*J. B.* **1885**, 1910; *Pharm. Centralh.* **26**, 353).

Ueber den mikrochemischen Nachweis als Strychninsalz oder $Ba(NO_3)_2$ siehe Vitali (*Boll. chim. pharm.* **37**, 417; *C.-B.* **1898**, II. 513); Brauns (*C.-B.* **1897**, I. 434); Schröder van der Kolk (*Jahrb. Mineral.* **1897**, I. 219). — Eine Tabelle der Farbenreaktionen von HNO_3 und $HClO_3$ mit organischen Substanzen zur Erkennung beider siehe bei E. Woodruff (*J. Americ. Chem. Soc.* **19**, (1897) 156). — Vergleichende Arbeiten über die Brauchbarkeit der einzelnen Methoden siehe besonders bei A. Wagner (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 329): A. Longi (*Z. anal. Chem.* **23**, (1884) 355); R. Warington (*Chem. N.* **51**, (1885) 39; *Ber.* **18**, (1885) 124 Ref.); P. Walden (*J. russ. phys. Ges.* **1887**, I. 274). —

Fast alle genannten Farbenreaktionen werden auch durch HNO_2 erhalten. Die Prüfung mittels Brucin, ferner mit Nitron (bei entsprechender Verdünnung, s. oben) ist dagegen eindeutig. Um die anderen Methoden bei Ggw. von Nitriten in Anwendung bringen zu können, ist es notwendig, die HNO_2 vorher zu zerstören. S. darüber Warington (*Chem. N.* **51**, (1885) 39; *Ber.* **18**, (1885) 126 Ref.); Piccini (*Atti Accad. dei Lincei* (*Roma*) **1885**, 686; *Ber.* **18**, (1885) 720 Ref.), Busch (*Ber.* **38**, (1905) 861); Ilosvay de Ilosva (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **2**, (1889) 347). — Ueber den Nachweis der HNO_3 in wollenen Geweben siehe H. Fleck (*Rep. anal. Chem.* **1884**, 252). — Ueber den Nachweis in Leichenteilen: Seyda u. Woy (*Z. öffentl. Chem.* **3**, 487). — Bei Vergiftungsfällen: Vitali (*Boll. chim. farm.* **37**, 417; *C.-B.* **1898**, II. 513).

B. *Bestimmung.* α) *Durch Fällung.* — 1. *Cinchonamin.* A. Arnaud u. L. Padé (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1488; **99**, (1884) 190; *J. B.* **1884**, 1573) benutzen die Schwerlöslichkeit des Cinchonaminnitrats. Nach Gammarelli (*Atti Accad. dei Lincei* (*Roma*) *Rend.* [5] **1**, b, 290; *Gaz. chim.* **22**, b, 635; *J. B.* **1892**, 2512) gibt die Methode zu niedrige Werte.

2. *Diphenylendanilodihydrotriazol* („Nitron"). — Man löst die etwa 0.1 g HNO_3 entsprechende Substanzmenge in 80 bis 100 ccm W., fügt 10 Tropfen verd. H_2SO_4 hinzu, erwärmt bis nahe zum Sieden und fällt mit 10 bis 12 ccm Nitronacetatlsg. Nach 1 ½- bis 2stündigem Stehen in Eis wird in einem „Neubauer-Tiegel" abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen. Trocknen ¾ Stunden bei 110°. M. Busch (*Ber.* **38**, (1905) 861). Vgl. Gutbier (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 494).

β) *Bestimmung als NH_3.* — 1. Nach der Methode von Kjeldahl (siehe diesen Bd. Seite 202). Sie läßt sich bei Nitraten verwenden, wenn man zur konz. H_2SO_4 organische Substanzen (z. B. Benzoesäure) setzt. Asboth (*J. B.* **1886**, 1954). Siehe auch O. Foerster (*Chem. Ztg.* **1889**, 229; **1888**, 1555); Jodlbauer (*J. B.* **1886**, 1914); L. F. Kebler (*Chem. N.* **63**, (1891) 302; *J. B.* **1891**, 2430).

2. *Durch Reduktion.* a) *Mit Metallen.* I. *In saurer Lsg.* — Die älteste Methode ist die von Martin (*Compt. rend.* **37**, (1853) 947) und von Krocker u. Dietrich (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 64), nach welcher in schwefelsaurer Lsg. durch Zn reduziert wird. Ungenau nach Finkener (*Rose's Handb. der anal. Chem.* 2, 826); Fresenius (*Quant. Anal.* 4. Aufl., S. 372); Terreil (*Compt. rend.* **63**, (1866) 630). Gibt nur bei sehr starker Verdünnung (1 N auf 5000 H_2O) brauchbare Resultate. Boyd Kinnear (*Chem. N.* **46**, (1882) 33). Boyer (*Compt. rend.* **110**, (1890) 954) benutzt HCl an Stelle von H_2SO_4. — Mit *Eisen und Schwefelsäure*, C. Ulsch (*C.-B.* **1890**, II. 926); V. Schenke (*Chem. Ztg.* **17**, 977); Alberti u. Hempel (*Z. angew. Chem.* **1892**, 101). Siehe dagegen Lunge (*J. B.* **1890**, 2438); L. Brandt (*Chem. Ztg.* **23**, 22). — Mit *Zink, Eisen und konz. Essigsäure.* Th. F. Schmitt (*Chem. Ztg.* **1890**, 1410; *J. B.* **1893**, 2073); s. auch K. Wedemayer (*Arch. Pharm.* **231**, (1893) 372). — Mit *Zink, Kupfer und Säure.* T. E. Thorpe (*J. Chem. Soc.* (*London*) [2] **11**, (1873) 541; *J. B.* **1873**, 913); S. W. Johnson (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] **13**, (1877) 260; *J. B.* **1877**, 1042); M. Williams (*J. Chem. Soc.* (*London*) **39**, (1881) 100, 144; *J. B.* **1881**, 1160; *Pharm. J. Trans.* [3] **14**, (1884) 854; *J. B.* **1884**, 1573); R. Brewer Lee (*Analyst* 8, 137; *J. B.* **1833**, 1527); W. F. Keating Stock (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 107; *C.-B.* **1897**, I. 769).

II. *In alkalischer Lsg.* — Mit *Zink und Kalilauge.* Hager (*Z. anal. Chem.* **1871**, 334; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **16**, 91; *J. B.* **1871**, 894). — *Mit Aluminium.* Chapmann (*J. Chem. Soc.* (*London*) [2] **6**, (1868) 172; *J. prakt. Chem.* **104**, 253); F. Schulze (*C.-B.* **1861**, 833); P. Blunt (*Chem. N.* **25**, (1872) 205; *J. B.* **1872**, 880); R. Ormandy u. J. B. Cohn (*J. Chem. Soc.* (*London*) **57**, (1890) 811; *Ber.* **23**, (1890) 753 Ref.); Harvey (*Analyst* **11**, 126, 181; *Ber.* **20**, (1887) 76 Ref.); Stutzer (*Z. angew. Chem.* **1890**, 695; *J. B.* **1890**, 2400). — Mit *Natriumamalgam.* Blunt (*Arch. Pharm.* **199**, 130); Gramp (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, (1875) 72). — Mit *Aluminium-Quecksilber.* Ormandy u. Cohen (*J. Chem. Soc.* (*London*) **57**, (1890) 811; *J. B.* **1890**, 2403). — Mit *Zink-Eisen.* Wolf (*J. prakt. Chem.* **89**, (1863) 93); Harcourt (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 14); Siewert (*Ann.* **125**, (1863) 293); Schneider (*Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 226); Hager (*Pharm. Centralh.* **12**, 17); Fuchs (*Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 175);

Reichhardt (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 118); Pavesi (*Ber.* **3**, (1870) 914); König (*Chemie d. Nahrungsmittel*, 2. Aufl. 2, 669); O. Böttcher (*Landw. Vers.-Stat.* **41**, 165). — *Platiniertes Zink.* F. Schulze (*C.-B.* **1861**, 833); Wolf (*C.-B.* **1862**, 379). — *Aluminium-Zink.* Devarda (*Chem. Ztg.* **16**, 1952); Stoklasa (*Z. angew. Chem.* **1893**, 161).

b) *Mit anderen Reduktionsmitteln.* — *Stannochlorid*, Dumreicher (*Wien. Akad. Ber.* 82, (1880) 560; *J. B.* **1880**, 267). — *Ferrohydroxyd*, Ackermann (*Chem. Ztg.* 22, 690).

c) *Durch Elektrolyse.* — Der elektrische Strom reduziert HNO_3 zu NH_3; zur Erzielung quantitativer Reduktion muß ein Metallsalz (am besten Kupfersalz) in der Lsg. vorhanden sein, das durch den elektrischen Strom unter Metallabscheidung zersetzt wird. C. Luckow (*J. B.* **1880**, 1139; *Chem. Ztg.* **1891**, 739); G. Vortmann (*Ber.* **23**, (1890) 2798); A. Becker (*Chem.-Ztg.* **1890**, 1557); W. H. Easton (*J. Americ. Chem. Soc.* **25**, (1903) 1042); K. Ulsch (*Z. Elektrochem.* **3**, (1897) 546; *J. B.* **1897**, 567); L. H. Ingham (*J. Americ. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1251; *C.-B.* **1904**, II. 1756).

Ueber die Brauchbarkeit der einzelnen Reduktionsmethoden siehe Böttcher (*Journ. Landw.* **48**, 287); Wissell (*Journ. Landw.* **48**, 105, 292). —

γ) *Volumetrische Methoden.* 1. *Mit Indigo.* — Die Menge Indigo, welche durch eine gewisse Menge HNO_3 entfärbt wird, ist je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Die Methode, zuerst von Marx (*Z. anal. Chem.* 7, (1868) 412; *J. B.* **1868**, 845) vorgeschlagen, wurde vielfach modifiziert. Am meisten hat sich das Verfahren von Marx-Trommsdorf verbreitet. Nach demselben werden 25 ccm der Lsg. (nicht mehr als einige Milligramm HNO_3 enthaltend) mit 50 ccm konz. H_2SO_4 versetzt und unter Benutzung der hierdurch entstehenden Erwärmung auf ca. 120° mit einer Indigolösung (6 bis 8 ccm entsprechend 1 mg HNO_3) titriert, bis die Fl. dauernd bläulichgrün bleibt. Die so ermittelte Menge Indigolsg. wird zu einer zweiten Portion der zu bestimmenden Lsg. in einer Portion hinzugefügt, worauf wieder sorgfältig austitriert wird. Der Versuch wird wiederholt bis zur Erzielung übereinstimmender Resultate. — M. Hönig (*J. B.* **1899**, 474) empfiehlt die Verwendung der in reinem Zustand erhältlichen Indigotrisulfosäure. Ueber die Indigo-Methode und ihre Variationen siehe H. Trommsdorf (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 330; **9**, (1870) 157, 171; *J. prakt. Chem.* **108**, (1869) 373; *J. B.* **1869**, 828; **1870**, 929). Finkener (*Rose's Handb. d. anal. Chemie* 2, 826); Bemmelen (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 136); F. Tiemann (*Ber.* **6**, (1873) 1034); F. Fischer (*J. prakt. Chem.* [2] **7**, (1873) 57); R. Warrington (*Chem. N.* **35**, (1877) 45, 57; *J. B.* **1877**, 1040); A. Wagner (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 329); J. Skalweit (*Rep. anal. Chem.* **1884**, 1, 247; *J. B.* **1884**, 1559); Mayrhöfer (*C.-B.* **1884**, 848); O. Schmatolla (*Ap.-Ztg.* **17**, (1902) 697).

2. *Jodometrisch.* — Leitet man in die wss. Lsg. von Nitraten (unter Luftabschluß) HCl ein, so findet die Rk. statt: $HNO_3 + 3HCl = NO + 2H_2O + 3Cl$. Das Cl wird in KJ-Lösung aufgefangen und das ausgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$ titriert. De Koninck u. A. Nihoul (*Z. angew. Chem.* **1890**, 477; *J. B.* **1890**, 2399); G. Mc Gowan (*J. Chem. Soc.* (*London*) **59**, (1891) 530; *J. B.* **1891**, 2431). — Ueber dieses Verfahren und andere jodometr. Methoden siehe auch F. A. Gooch u. H. W. Grüner (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] **44**, (1892) 117; *J. B.* **1892**, 2512); Ch. F. Roberts (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 231; *C.-B.* **1893**, II. 733); H. Grüner (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 42; *C.-B.* **1893**, II. 595). —

3. *Mit Stannosulfat.* — Diese Verb. wirkt nach: $4SnSO_4 + 4H_2SO_4 + 2HNO_3 = 4Sn(SO_4)_2 + 5H_2O + N_2O$. Indikator: Diphenylamin. Longe (*Gaz. chim.* **13**, (1883) 482; *Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 23; *J. B.* **1883**, 1540; **1885**, 1910); vgl. Moulton (*Chem. N.* **51**, (1885) 207; *Ber.* **18**, (1885) 390 Ref.). —

4. Mit *Ferrosalzen.* — Ferrosalze wirken in warmer, saurer Lsg. auf HNO_3 unter B. von Ferrisalzen und NO. Man kann entweder die Menge des entstandenen Ferrisalzes bestimmen, Bailhache (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1122; *J. B.* **1889**, 2346); Phelps (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [4] **14**, (1902) 440; *C.-B.* **1903**, I. 602); Braun (*J. prakt. Chem.* **81**, (1860) 421); Fresenius (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 34); Eder (*Z. anal.* **16**, (1877) 267); Holland (*Chem. N.* **17**, (1868) 219; *Zeitschr. Chem.* **1868**, 533); Ungerer (*Dingl. pol. J.* **172**, (1864) 144); Finkener (*Rose's Handb. d. anal. Chemie*, 6. Aufl. 2, 926); Follenius (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 177); Mohr (*Dingl. pol. J.* **160**, (1861) 219); Pelouze (*J. prakt. Chem.* **1847**, 329); Abel u. Bloxam (*Chem. Soc. Quart. J.* **9**, 97; *J. prakt.* **69**, (1856) 262); Fresenius (*Ann.* **106**, (1858) 217); G. Lunge (*Ber.* **10**, (1877) 1073). — Oder man fängt das entw. NO mit $KMnO_4$ auf und titriert den Ueberschuß an letzterem mit Oxalsäure zurück. H. Morse u. A. F. Linn (*Americ. Chem. J.* **8**, (1886) 274). — Oder man fängt das NO auf, regeneriert mit W. und O die Salpeters. und titriert sie mit Lauge. Schlösing (*Ann. Chim. Phys.* [3] **40**, (1854) 479; *J. prakt. Chem.* **62**, (1854) 142); Fresenius (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 34); E. Schulze (*Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 384); Reichhardt (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 118); E. Wildt u. A. Scheibe (*Z. anal. Chem.* **23**, (1884) 151). — H. Wilfahrt (*Landw. Vers.-Stat.* **29**, 439; *Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 411; *J. B.* **1883**, 1539; **1888**, 2534) absorbiert das entw. NO mit alkal. H_2O_2-Lsg. in Ggw. von O, zerstört das überschüssige H_2O_2 und titriert die HNO_3 mit Lauge.

δ) *Gasanalytische Methoden. Bestimmung als NO.* — Man entwickelt nach γ 4).

mit Ferrosalzen NO und fängt dieses über Hg, Kalkmilch, wss. NaOH oder konz. NaCl-Lsg. auf, wobei man den Luftsauerstoff fernhält. Ueber diese Methode und ihre zahlreichen Modifikationen siehe Reichhardt (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 24); F. Schulze u. H. Wulfert (*Landw. Vers.-Stat.* **12**, 164; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 400); Tiemann (*Ber.* **6**, (1873) 1034; Spiegel (*Zeitschr. Hyg.* **2**, 168; *Ber.* **23**, (1890) 1361); F. Jean (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **26**, 10; *J. B.* **1876**, 979); R. Warington (*J. Chem. Soc.* (*London*) **37**, (1880) 468; **41**, (1882) 345; *Ber.* **13**, (1880) 1886 Ref.; *J. B.* **1882**, 1267); A. Wagner (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 329); Kratschmer (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 608); De Koninck (*Z. anal. Chem.* **33**, (1894) 200); A. Barillé (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **11**, 434; *Ber.* **27**, (1894) 762 Ref.); Baumann (*Z. angew. Chem.* **1888**, 662); Blyth (*Proc. Chem. Soc.* **15**, 50; *C.-B.* **1899**, I. 805); Davidson (*Chem. N.* **81**, (1900) 97; *C.-B.* **1900**, I. 786); Stanek (*Z. Zuckerind. Böhm.* **25**, 356; *C.-B.* **1901**, I. 1216); Glaser (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 285); Ch. F. Roberts (*Americ. J. sci.* [3] **46**, (1893) 126; *C.-B.* **1893**, II. 559); E. Schmidt (*C.-B.* **1890**, II. 167); A. Müller (*C.-B.* **1903**, II. 633; *Z. angew. Chem.* **16**, 746); G. Bailhache (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **31**, 843; *C.-B.* **1904**, II. 671) u. A.

Dunstan (*Pharm. J. Trans.* [3] **9**, (1879) 1014; *J. B.* **1879**, 1107) empfiehlt die Benutzung des Nitrometers von G. Lunge (*Dingl. pol. J.* **231**, (1879) 522); ebenso E. Henry (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3[**11**, 24); M. Barillé (*J. Pharm. Chim.* [5] **29**, 441); J. R. Pittmann (*J. Soc. Chem. Ind.* **19**, (1900) 982) u. A.

A. Baumann (*Z. angew. Chem.* **1888**, 662) gibt eine Tabelle, in welcher die einem gefundenen Volumen NO entsprechende Menge HNO_3 abgelesen werden kann.

ε) *Kolorimetrische Methoden.* — Als Reagentien zur kolorimetrischen HNO_3-Best. wurden vorgeschlagen und besprochen:

1. *Diphenylamin.* — Kopp (*Ber.* **5**, (1872) 284); Spiegel (*Zeitschr. Hyg.* **2**, 189; *C.-B.* **1887**, 363); J. A. Müller (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **2**, (1889) 670; *Ber.* **23**, (1890) 181 Ref. *J. B.* **1889**, 2347); P. N. Raikow (*Oesterr. Chem.-Ztg.* **7**, 557).

2. *Brucin.* — A. Wagner (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 329); Lunge u. Lwoff (*Z. angew. Chem.* **1894**, 345); Kuntze (*Z. Ver. Rübenzucker-Ind.* **97**, (1897) 521); Kostjamin (*Pharm. Ztg.* **45**, 646); Winkler (*Chem. Ztg.* **23**, 454); Pichard (*Compt. rend.* **121**, (1895) 758); H. Noll (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 1317).

3. Andere Reagentien. — *Carbazol,* S. C. Hooker (*Americ. Chem. J.* **11**, (1889) 249; *J. B.* **1889**, 2351); *Kresol,* Russwurm (*Pharm. Centralh.* **40**, 516; *J. B.* **1899**, 474); *Pyrogallussäure,* Rosenfeld (*Z. anal. Chem.* **29**, (1890) 661); *Phenolsulfosäure,* A. E. Johnson (*Chem. N.* **61**, (1890) 15; *J. B.* **1890**, 2404).

C. *Bestimmung von HNO_3 und HNO_2 nebeneinander.* — Man bestimmt entweder beide Verbb. zusammen und ermittelt dann nach einer der bei der salpetrigen S. (dieser Bd. S. 273) aufgeführten Methoden die Menge vorhandener HNO_2, oder man zerstört zuerst die HNO_2 und bestimmt dann die HNO_3. — Greitherr (*C.-B.* **1887**, 284) zersetzt zuerst die vorhandenen Nitrite mit neutraler Lsg. von $FeCl_2$, sodann in salzs. Lsg. die HNO_3. Die beiden Anteile NO, welche dabei entwickelt werden, absorbiert er nach Böhmer (*J. B.* **1883**, 1539) mit CrO_3 und bestimmt ihr Gewicht durch Wägung. — Ilosvay de Ilosva (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **11**, (1894) 216; *J. B.* **1894**, 2439) ermittelt in einem Teil der Lsg. nach Griess die HNO_2, reduziert dann nach Ulsch mit Fe und H_2SO_4 und bestimmt das entstandene NH_3 kolorimetrisch mit Nessler's Reagenz. —

XII. *Hydrazinnitrat.* 1. *Hydrazinmononitrat.* N_2H_4,HNO_3. (Neutrales Hydrazinnitrat.) — Wird dargestellt durch Neutralisieren von Hydrazinhydrat mit HNO_3 (Indikator: Lackmus). — Sll. in Wasser; scheidet sich daraus manchmal in langen prismatischen Kristallen aus. Auch in der Siedehitze in absol. A. nur wenig löslich; kristallisiert aus demselben in Nadeln. F. ca. 69°. Beginnt bei 140° sich ohne Zers. zu verflüchtigen und scheint sich selbst bei 300° noch nicht zu zersetzen. Verpufft beim Erhitzen über freier Flamme.

Konz. H_2SO_4 veranlaßt stürmische Entw. von Stickoxyden. Verd. H_2SO_4 (1 : 1) zersetzt das Salz unter B. von N_3H. — PCl_5 liefert N_2H_4,HCl. Sabanejeff u. Dengin (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 21).

2. *Hydrazindinitrat.* $N_2H_4,2HNO_3$. — Wird erhalten durch Umsetzung des Sulfates mit $Ba(NO_3)_2$ oder durch Halbneutralisation von HNO_3 mit Hydrazinhydrat. Zu Büscheln vereinigte Nadeln oder Platten. Sll. in Wasser. Die wss. Lsg. kann auf dem Wasserbad nicht über einen Gehalt von 30 % konzentriert werden, ohne daß Zers. eintritt. Mit absol. A. entsteht Mononitrat. F. 103 bis 104° (bei raschem Erhitzen). Langsam erhitzt zersetzt es sich schon bei 80 bis 85°, ohne zu schmelzen, in N_3H,

HNO_3, N, Wasser, N_2H_4,HNO_3 und NH_4NO_3. Auch beim Aufbewahren über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur tritt langsame Zers. unter Entw. von N_3H ein. SABANEJEFF u. DENGIN (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 21).

XIII. *Ammoniumnitrat.* A. *Neutrales Salz, NH_4NO_3, Nitrum flammans.* — a) Vorkommen und Bildung (siehe d. Bd. unter „Ammoniak" S. 197 und unter „Salpetersäure" S. 290). — Entsteht auch durch Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von gut getrocknetem N, O und NH_3. Das NH_4NO_3 schlägt sich in festem Zustand an den Wänden des Apparates nieder. SIEMENS u. HALSKE (*D. R.-P.* 85103; *J. B.* **1896**, 414). — Bei Einw. von Fe auf $Fe(NO_3)_2$ entsteht hydratisches Fe_3O_4 und NH_4NO_3. E. RAMMAN (*Ber.* **14**, (1881) 1430).

b) *Darstellung.* α) *Im Laboratorium.* — Durch Neutralisieren von HNO_3 mit wss. NH_3, Eindampfen und Auskristallisieren.

β) *In der Technik.* — Durch Umsetzen von $(NH_4)_2SO_4$ mit Alkalinitrat. Eine möglichst konz. Lsg. von $NaNO_3$ und $(NH_4)_2SO_4$ (im annäherndem Verhältnis der Molekulargewichte) wird auf —10 bis —15° abgekühlt, wobei sich viel Na_2SO_4 ausscheidet. Die Mutterlauge wird eingedampft und neuerdings vom ausgeschiedenen Na_2SO_4 getrennt. Die dann erhaltene Mutterlauge wird mit etwas HNO_3 versetzt und abgekühlt. So wird eine reiche Kristallisation von fast reinem NH_4NO_3 erhalten. Zur vollständigen Reinigung löst man in W., setzt die notwendige Menge Baryt hinzu und läßt wieder auskristallisieren. BENKER (*Chem.-Ztg.* **1892**, 654; F. P. 216981; *J. B.* **1892**, 2703). — C. ROTH (*D. R.-P.* 149026; *C.-B.* **1904**, I. 618) wendet Ueberschuß von $NaNO_3$ an. — Siehe auch G. A. LE ROY (*Monit. sc.* [4] **4**, (1890) 808; *J. B.* **1890**, 2685); RUDELOFF (*D. R.-P.* 166427); E. NAUMANN (*D. R.-P.* 166746; *C.-B.* **1906**, I. 420). —

FAIRLEY (*D. R.-P.* 97400; *J. B.* **1899**, 442) wendet das Ammoniaksodaverfahren auf $NaNO_3$ an und scheidet aus den dabei entstehenden, NH_4NO_3 und $NaNO_3$ enthaltenden Lsgg. das erstere Salz durch Abkühlen bis unter 0° ab. — V. GROENDAHL u. J. LANDIN *Monit. sc.* [4] **7**, II. Patente 257) extrahiert ein inniges Gemenge von $(NH_4)_2SO_4$ und $NaNO_3$ mit Alkohol. — G. CRAIG (*D. R.-P.* 92172) entzieht den durch Umsetzung von KNO_3 oder $NaNO_3$ mit $(NH_4)_2SO_4$ gewonnenen Salzgemischen das NH_4NO_3 mit starkem wss. Ammoniak. R. NICOL LENNOX (*D. R.-P.* 96689) gewinnt aus dem Salzgemisch das NH_4NO_3 durch Destillation im Vakuum. — Wird auch durch Umsetzung von $Ba(NO_3)_2$ mit $(NH_4)_2SO_4$ gewonnen. E. CAREZ (*D. R.-P.* 48278; *Ber.* **22**, (1889) 717, Ref.). — S. ferner ROTH (*D. R.-P.* 53364 u. 55155; *Ber.* **23**, (1890) 714, Ref. u. **24**, (1891) 426, Ref.); KNAB (*Franz. P.* 116331).

c) *Physikalisches Verhalten.* — Kristallisiert bei sorgfältigem Abdampfen und langsamer Abkühlung in ausgebildeten Kristallen; bei raschem Abkühlen der stark eingekochten Lösung erhält man nur lange, elastisch-biegsame Fäden. Bei stärkerem Eindampfen faserig und dicht. Rhombische Kristalle von säulenförmigem Habitus, an denen nur selten die Flächen an den Enden der Hauptachse ausgebildet sind. Isomorph mit rhombischem KNO_3, $TlNO_3$ und $AgNO_3$; Kombination von m{120}, q{011}, o{111}, x{122} selten. (120) : (1$\bar{2}$0) = *84°20'; (120) : (111) = *32°26'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 69°1'; (120) : (011) = 60°49'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 93°9'; (011) : (122) = 21°51'; (011) : (111) = 38°24'. MARIGNAC. Stabile Form ist die rhombische (drei Modifikationen); kann außerdem noch in einer (labilen) regulären, sowie in einer hexagonalen Form auftreten. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 593; *J. B.* **1889**, 6). — Wird bei 87° hexagonal, bei 120° tesseral. Beim Abkühlen erfolgt die Rückverwandlung des regulär kristallisierten NH_4NO_3 durch das hexagonale in das rhombische System. R. PRENDEL (*Z. Krystallogr.* **18**, (1890) 449; *J. B.* **1890**, 12). — Geht bei der Temperatur des CO_2-Schnees ins rhomboedrische System über. F. WALLERANT (*Compt. rend.* **137**, (1903) 805; *C.-B.* **1904**, I. 10). S. auch ders. (*Compt. rend.* **140**, (1905) 264; *C.-B.* **1905**, I. 762). — D. 1.701, SCHIFF; 1.707, KOPP; 1.723, BUIGNET; 1.684 bis 1.791, H. SCHRÖDER. $D_{17.5}$ 1.74, G. TH. GER-

LACH (*J. B.* 1886, 67). D. vor der Zersetzung durch Wärme 1.36, L. POINCARÉ (*Compt. rend.* **108**, (1889) 138; *J. B.* **1889**, 288).

Bildungswärme: $2N + 3O + 4H = NH_4NO_3$(fest) + 80700 Kal., BERTHELOT (*J. B.* **1874**, 113). $N_2O + 2H_2O = NH_4NO_3 - 30260$ Kal., J. THOMSEN (*Ber.* **12**, (1879) 2062). — Wärmeentw. beim Neutralisieren von HNO_3 mit NH_3 nach ANDREWS (1841): 12440 Kal., nach FAVRE u. SILBERMANN: 13676 Kal., nach ANDREWS (*J. Chem. Soc.* (*London*) [2] 8, (1870) 432; *J. B.* **1870**, 131): 12683 Kal. — Zerfließlich, wenn der Partialdruck des Wasserdampfes > 10.8 mm Hg ist. F. L. KORTRIGHT (*Journ. Physik. Chem.* **3**, (1899) 328; *C.-B.* **1899**, II. 414); siehe auch LESCOEUR (*Compt. rend.* **103**, (1886) 1260; *J. B.* **1886**, 151).

F. 153°; wird bei 135° wieder fest. E. MAUMENÉ (*Compt. rend.* **97**, (1883) 45 u. 1215; *J. B.* **1883**, 120). Zeigt die ersten Anzeichen der Schmelzung bei 150° und wird bei 159° zur klaren Flüssigkeit. V. H. VELEY (*J. Chem. Soc.* (*London*) **43**, (1883) 370; *J. B.* **1883**, 186). F. ca. 152°, BERTHELOT (*Compt. rend.* **82**, (1876) 932; *J. B.* **1876**, 90); 165 bis 166°, PICKERING (*Chem. N.* **38**, (1878) 267). Bei höherer Temperatur findet Zers. statt; siehe unten. Beim Erwärmen steigt die Temperatur anfangs regelmäßig bis 35.67°, fällt dann zum Minimum bei 34.96° und steigt dann neuerdings. Beim Abkühlen sinkt dagegen die Temperatur auf 30.07° und steigt dann wieder auf 31.05°. Aehnliche charakteristische Temperaturen liegen für Erwärmung bei ca. 86 und 125°, für Abkühlung bei 82.5 und 124°. Sie hängen mit Aenderungen der kristallographischen Struktur zusammen, von denen die erste wie die dritte (bei 35 und 125°) von bedeutender Volumvergrößerung begleitet ist, während bei der zweiten (bei 85°) das entgegengesetzte Verhältnis eintritt. Die Uebergangswärme ist bei 31°: 5.02, bei 82.5°: 5.33, bei 124°: 11.86 Kalorien. J. TOLLINGER (*Wien. Akad. Ber.* **61**, (1870) 319). Siehe auch M. BELLATI u. R. ROMANESE (*Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **11**, 520).

Läßt sich ohne erhebliche Zers. sublimieren, wenn man es geschmolzen in eine Schale bringt, die mit Filtrierpapier bedeckt wird, und darüber einen Zylinder aus stärkerem Papier, mit groben Glasstücken gefüllt, anbringt. Erhitzt man dann vorsichtig auf dem Sandbad nicht über 190 bis 200°, so sublimiert das Salz in schönen, glänzenden Kristallen, die sich an die Wände der Schale oder an die untere Seite des Papiers anlegen, zum Teil sogar durch das Papier hindurchdringen. BERTHELOT (*Compt. rend.* **82**, (1876) 932; *J. B.* **1876**, 90). — Im Vakuum läßt sich NH_4NO_3 unzersetzt destillieren und zeigt Kp_{11} 210°. R. REIK (*Monatsh.* **23**, (1903) 1033).

Leitfähigkeit von geschmolzenem NH_4NO_3 zwischen 160 und 220°: $0.400[1 + 0.0073\,(t-200)]$. L. POINCARÉ (*Compt. rend.* **108**, (1889) 138; *J. B.* **1889**, 288).

Löst sich in 0.502 T. W. von 18°, KARSTEN; in 0.54 T. W. von 10°, HARRIS (*Compt. rend.* **24**, (1847) 816). Bei 19.5° lösen 100 T. W. 183.0 T. NH_4NO_3, bei 16.0° 106 T. NH_4NO_3. FR. RÜDORFF (*Ann.* (*Pogg.*) **148**, (1873) 456 u. 555). — SCHWARZ (*Göttinger Preisschrift* 1892) gibt an, daß NH_4NO_3 bei 35° eine mit steigender Temperatur fallende Löslichkeit zeigt. Nach genauen Unterss. unter Benutzung verbesserter Methoden steigt hingegen die Löslichkeit beständig mit der Temperatur. Die Löslichkeitskurve zeigt bei ca. 32° einen Richtungswechsel, der dem Uebergang der rhombischen Modifikation I in die rhombische Modifikation II (bei 32.2°) entspricht. W. MÜLLER u. P. KAUFMANN (*Z. physik. Chem.* **42**, (1903) 497; *C.-B.* **1903**, I. 379).

Lösungswärme des ersten Gramm-Moleküls in 200 Gramm-Mole-

külen W.: —6.3 Kal.; integrale Lösungswärme: —4, theoretische Lösungswärme: —3.6 Kal. DEVENTER u. VAN DE STADT (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 43; *J. B.* **1892**, 190). — Die Lösungswärme bei 0° ist $\lambda_0 = 92.25 - 1.737\ pg + 0.0402\ pg^2$ für (Prozentgehalt) $p \cdot g = 3.04$ bis 20.0; $\lambda_0 = 89.1 - 0.985\ pg + 0.0105\ pg^2$ für pg = 20.0 bis 40.0. A. WINCKELMANN (*Ann.* (*Pogg.*) **149**, (1873) 1; *J. B.* **1873**, 63). Siehe auch BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, (1873) 24; *J. B.* **1873**, 76); FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **77**, (1873) 802; *J. B.* **1873**, 88); J. H. LONG (*Ann.* (*Wied.*) **9**, (1880) 613). — NH_4NO_3 eignet sich zur Erzeugung niedriger Temperaturen, da 60 T. NH_4NO_3 mit 100 T. W. eine Temperaturerniedrigung von 27.2° veranlassen. Bei einer Anfangstemperatur von 0° sinkt die Temperatur nur auf —16.7° (Gefrierpunkt der wss. Lsg.), RÜDORFF (*Ber.* **2**, (1869) 68). —

$D_{17.5}$ ist nach G. TH. GERLACH (*J. B.* **1886**, 67) für die

10 %ige Lsg.	= 1.0425	40 %ige Lsg.	= 1.1790
20 „ „	= 1.0860	50 „ „	= 1.2300
30 „ „	= 1.1310	60 „ „	= 1.2835

Spezifische Wärme K der wss. Lsg. = 0.9835 — 0.00618 pg für pg = 3.04 bis 20.0; $K = 0.7925 + 0.008555\ pg + 0.0002575\ pg^2$ für pg = 20.0 bis 40.0. A. WINCKELMANN (*Ann.* (*Pogg.*) **149**, (1873) 1). — Ueber die Wärmeausdehnung der wss. Lsg. siehe C. FORCH (*Ann.* (*Wied.*) **55**, (1895) 100); S. DE LANNOY (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 443). —

Ueber die Kompressibilität und Oberflächenspannung der NH_4NO_3-Lsg. siehe M. C. RÖNTGEN u. J. SCHNEIDER (*Ann.* (*Wied.*) **29**, (1886) 165). — Ueber die Kontraktion der gesättigten NH_4NO_3-Lsg. beim Mischen mit W. siehe R. BROOM (*Ann. Phys. Beibl.* **10**, 604). — Die Gefrierpunktserniedrigungen der Lsgg. betragen nach COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] **23**, (1871) 366; *J. B.* **1871**, 26):

M	E	$\frac{E}{M}$	M	E	$\frac{E}{M}$	M	E	$\frac{E}{M}$
2	0.83°	0.415°	12	4.55°	0.379°	50	1.6°	0.272°
5	2.03°	0.406°	20	6.9°	0.345°	60	15.6°	0.260°
6	2.4°	0.400°	30	9.35°	0.312°	70.24	17.4°	0.248°
10	3.85°	0.385°	40	11.75°	0.294°			

Der Leitungswiderstand der verd. Lsg. ist für 1 Aequivalent nach R. LENZ (*Ann. Phys. Beibl.* **2**, 710):

$L^1/_4$	$L^1/_8$	$L^1/_{16}$	$L^1/_{32}$	$L^1/_{64}$
28.2	30.3	31.7	32.8	33.5

Siehe auch S. ARRHENIUS (*Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Stockholm* 1884). — Leitfähigkeit von geschmolzenem NH_4NO_3 zwischen 160 und 220° = $0.400[1 + 0.0073(t - 200)]$. L. POINCARÉ (*Compt. rend.* **108**, (1889) 138; *J. B.* **1889**, 288). — Ueber die Dissoziation in wss. Lsg. siehe H. C. DEBITS (*Ber.* **5**, (1872) 820 Korresp.). —

1 T. NH_4NO_3 löst sich bei 25° in 2.29 T. Alkohol von 66.8 Gewichtsprozent und in 1.1 T. kochendem Weingeist. POHL (*Wien. Akad. Ber.* **6**, (1851) 599). — Ueber die Löslichkeit in HNO_3 siehe E. GROSCHUFF (*Ber.* **37**, (1904) 1486).

d) *Zersetzungen und chemisches Verhalten.* — Zerfällt beim Erhitzen in W. und N_2O nach: $NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O$. Die Gasentw. beginnt bei 185 bis 186°, S. PICKERING (*Chem. N.* **38**, (1878) 267; *J. B.* **1878**, 221); bei 170°, SMITH. Sie wird erst gegen 210° ziemlich lebhaft, ein konstanter Zersetzungspunkt wird zwischen 200 u. 300° nicht erreicht. BERTHELOT (*Compt. rend.* **82**, (1876) 932; *J. B.* **1876**, 90). Die Geschwindigkeit der Gasentw. wird durch Hinzufügen fein verteilter, chemisch unwirksamer Pulver (Kieselerde, gefälltes $BaSO_4$ etc.) beschleunigt. V. H. VELEY (*Proc. R. S.* **44**, (1888) 239; *J. B.* **1888**, 173). — Die Menge des entstehenden N_2O ist stets geringer als sich nach der Theorie berechnet, weil sich immer etwas NH_4NO_3 unzersetzt verflüchtigt. Zersetzungswärme: NH_4NO_3 (geschmolzen) = $N_2O + 2H_2O$ (Gas) + ca. 46000 Kal. BERTHELOT (*Compt.

rend. 82, (1876) 932; *J. B.* **1876**, 90). — Kann durch Knallquecksilber zur Explosion gebracht werden. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **10**, (1891) 127; *Ber.* **25**, (1892) 191 Ref.). Ueber die Wärmeentwicklung bei explosiver Zers. siehe Berthelot (*Compt. rend.* **90**, (1880) 779).

Essigsäure veranlaßt schon beim Konzentrieren der wss. Lsg. explosionsartige Entzündung. C. O. Weber (*J. Soc. Chem. Ind.* **1893**, II. 117; *Ber.* **26**, (1893) 327 Ref.). — NH_4NO_3 (kleine Mengen) in Berührung mit geschmolzenem KNO_2 verursacht bemerkenswerte Feuererscheinung.

Metallisches Fe reduziert die NH_4NO_3-Lsg. nach: $2NH_4NO_3 + Fe = Fe(NO_3)_2 + 2NH_3 + H_2$. Der Wasserstoff wird jedoch nicht frei, sondern wirkt weiter auf NH_4NO_3 reduzierend. E. Ramann (*Ber.* **14**, (1881) 1430). — Cd löst sich in einer eiskalten Lsg. von NH_4NO_3 ohne Gasentwicklung. Die Lsg. enthält dann Nitrit und gibt beim Erhitzen auf 100° Stickstoff ab. Zn und Mg reagieren infolge B. unlöslicher Doppelverbb. langsamer; Al, Fe, Hg, Ag sind indifferent; Ni, Cu sind schwach aktiv, Pb überzieht sich mit unl. $Pb(NO_2)_2$. — In geschmolzenem Zustand hat NH_4NO_3 keine Wirkung auf Hg, Al, Fe; angegriffen werden Cd, Mg, Zn, Cu, Ni, Pb, Bi. Bei der Einw. von Cd wird reiner N entwickelt, und zwar fast vier Atome auf ein Atom des Metalls. W. R. Hodgkinson u. A. H. Coote (*Chem. N.* **90**, (1904) 142; *C.-B.* **1904**, II. 1099). Ueber die Einw. von Cd auf NH_4NO_3 siehe auch H. Morin (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1497).

e) *Physiologisches Verhalten.* — Schmeckt scharf, bitter, unangenehm. Ueber die Wirkung auf Muskeln und Nerven siehe T. L. Brunton u. Th. Cash (*Proc. R. S.* **32**, (1881) 384).

f) *Ammoniakverbindungen des Ammoniumnitrats.* — NH_4NO_3 absorbiert bei allen Temperaturen zwischen —15° und +25° lebhaft gasförmiges NH_3 und wird dabei flüssig. Vgl. auch d. Bd., S. 220. Die Zus. der entstehenden Flüssigkeit ist abhängig von der Temperatur: 100 g NH_4NO_3 absorbieren z. B. bei 760 mm Druck: bei —10° 42.50 g NH_3; bei 0° 35.00 g NH_3; bei +12° 33.00 g NH_3; bei +30.5° 17.50 g NH_3; bei +79° 0.50 g NH_3. —

Die bei —10° entstehende Fl. hat die Zus. $NH_4NO_3,2NH_3$; sie gefriert in der Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht. D. 1.05. Die bei 28.5° entstehende feste Verb. ist NH_4NO_3,NH_3. E. Divers (*Chem. N.* **27**, (1873) 37; *Compt. rend.* **77**, (1873) 788); F. M. Raoult (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1261; *J. B.* **1873**, 219).

L. Troost (*Compt. rend.* **94**, (1882) 789; *J. B.* **1882**, 236) wies die Existenz der Verbb. $2NH_4NO_3,3NH_3$ und $NH_4NO_2,3NH_3$ nach. Erstere ist unterhalb —22° fest, letztere erstarrt erst bei —55°. Vgl. F. M. Raoult (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1117). Die bei gegebener Temperatur konstante Tension wächst mit der Temperaturzunahme. Sie beträgt bei:

	—30°	—26°	—18°	—10°	—0°	+10.1°	+14°	+18.4°	+20.8°	+25°
mm	90	115	170	250	365	525	600	715	765	930

Die konstante Dissoziationsspannung (360 mm bei Gehalt von 1.5 Mol. NH_3 auf 1 Mol. NH_4NO_3 für 0°) entspricht einer gesättigten Lösung, nicht einer Verbindung. B. Kuriloff (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 107). Die Kurven der Zus. der aus NH_4NO_3 und NH_3 bestehenden Fll. zwischen +109.8 und —60° ergeben bei der Interpretation mit Hilfe der Phasenregel, daß nur ein einziges Ammoniakat von der vermutlichen Zus. $NH_4NO_3,3NH_3$ auftritt, dessen Existenzgebiet zwischen ca. —80 und —40° liegt. Bei allen höheren Temperaturen liegen nur gesättigte Lsgg. von NH_4NO_3 in NH_3 vor. B. Kuriloff (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 107); E. Divers (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 430).

Zn löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach in der Fl., die dabei fest wird. Beim Oeffnen des Apparates entwickelt sich dann viel NH_3; die feste, weiße, kristallinische Masse enthält eine beträchtliche Menge von Nitriten sowie ZnO. Fe verschwindet ebenfalls in der Lsg., während Cu und Sn scheinbar nicht angegriffen werden. Phosphor-

säure und Chromsäure wirken auf die Fll. nicht mit besonders großer Energie ein, verbinden sich aber mit dem NH_3. Jod löst sich wie in flüssigem NH_3; Br entwickelt N. Bleisalze (auch $PbSO_4$, $PbCl_2$, PbJ_2 und PbO) und Platinchlorid sind l. unter B. von Ammoniakverbb.; HgCl gibt metallisches Hg. Aether mischt sich nicht mit der Fl., bewirkt aber Zerfall in NH_4NO_3 und NH_3. Bei der Elektrolyse treten H und NH_3 am negativen, N und NH_4NO_3 am positiven Pol auf. E. Divers (*Chem. N.* **27**, (1873) 37; *Compt. rend.* **77**, (1873) 788; *J. B.* **1873**, 219).

B. *Saure Ammoniumnitrate.* a) $NH_4NO_3,2HNO_3$. *Ammoniumtrinitrat.* — Wird durch Auflösen von NH_4NO_3 in wasserfreier HNO_3 erhalten. A. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, (1879) 320; *Compt. rend.* **89**, (1879) 576, 641; *J. B.* **1879**, 222); E. Groschuff (*Ber.* **37**, (1904) 1486). — Verlängerte, ineinander verwachsene Prismen. F. 18°. Beginnen sich bei 20° unter schwacher Gasentw. zu zersetzen. A. Ditte. — Prismatische Nadeln; F. 29 bis 30°. Wird durch W. nicht zersetzt. Groschuff.

b) NH_4NO_3,HNO_3. *Ammoniumdinitrat.* — In geschmolzenem Zustande vermag die Verb. a) 1 Mol. NH_4NO_3 aufzulösen. Beim Abkühlen entsteht NH_4NO_3,HNO_3 und eine eutektische Mischung von Trinitrat und Mononitrat mit Ueberschuß an letzterem. Groschuff; Ditte. Das Dinitrat bildet viel feinere, weniger verwachsene Nadeln als das Trinitrat. F. +9°. A. Ditte. — Dünne, sechsseitige Tafeln. Wird durch W. zersetzt. Groschuff.

II. *Salpetersäuresubhydrat, Disalpetersäure,* $H_2O,2N_2O_5$.

R. Weber (*J. prakt. Chem.* [2] **6**, (1872) 342; *Ann.* (*Pogg.*) **147**, (1872) 113; *J. B.* **1872**, 194).

Mit konz. HNO_3 vereinigt sich Salpetersäureanhydrid zu einer in der Kälte kristallinisch erstarrenden Verb. $H_2N_4O_{12} = 2N_2O_5,H_2O$.

a) *Darstellung.* — In ein dünnwandiges, röhrenförmiges Glas mit sorgfältig eingeschliffenem Stopfen wird N_2O_5 gebracht, das vorher bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen worden ist. Dazu fügt man konzentrierteste, möglichst farblose HNO_3, bis das auf der Oberfläche schwimmende Anhydrid verschwunden und ein geringer Ueberschuß von HNO_3 vorhanden ist. Das Gemisch wird auf —5 bis —10° abgekühlt, was nach einiger Zeit den Beginn einer Kristallisation verursacht. Man hebt dann das Glas aus der Kältemischung, wendet es um und bringt es möglichst schnell, den Stöpsel nach unten, in schräger Lage wieder in die Kältemischung. Wenn die Mutterlauge von den Kristallen abgeflossen, wird das Glas aus der Kältemischung gehoben und der Stopfen einen Augenblick abgezogen. —

b) *Eigenschaften.* — Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, aber weniger als das Monohydrat. Raucht an der Luft und erhitzt sich stark beim Vermischen mit Wasser. Bei gelindem Erwärmen verflüchtigt sich N_2O_5. Erstarrt bei 5°. — D_{18}. 1.682. Die Verb. in geschlossenen Röhren aufzubewahren ist sehr gefährlich, weil Explosionen eintreten können.

Verhält sich gegen oxydierbare Körper im wesentlichen wie N_2O_5.

c) *Vermutliche Konstitution.* — $O_2N—O—NO(OH)—O—(HO)ON—O—NO_2$ [Strukturformel: OH und HO über den beiden NO-Gruppen, diese durch —O— verbunden]. R. Weber.

III. *Rote rauchende Salpetersäure, salpetrige Salpetersäure.*

a) *Bildung und Darstellung.* — Entsteht beim Vermischen von N_2O_4 mit konz. HNO_3 oder beim Durchleiten von NO durch dieselbe und zwar

löst 1 T. HNO_3 nach MITSCHERLICH (*Ann.* (*Pogg.*) **18**, (1830) 157) $^1/_2$ T. N_2O_4. — Darstellung durch Destillieren von 2 Mol. KNO_3 mit 1 Mol. oder weniger H_2SO_4, wobei die erste Hälfte der HNO_3 unzersetzt übergeht, während die zweite Hälfte sich erst bei starker, fast zum Glühen gesteigerter Hitze entwickelt und zum größten Teil in Stickstofftetroxyd, O und W. zerfällt. Die HNO_3 in der Vorlage absorbiert die übergehenden braunen Dämpfe, während der O entweicht. — Nach MITSCHERLICH verwendet man an Stelle der H_2SO_4 Kaliumbisulfat. — BRUNNER (*J. prakt. Chem.* **62**, (1854) 384; *J. B.* **1854**, 313) destilliert ein Gemenge von 100 T. KNO_3, 5 T. S und 100 T. konz. H_2SO_4 bis 50 T. übergegangen sind und bis der Schwefel mit gelber Farbe auf dem flüssigen Retorteninhalt schwimmt. Wegen Gehalt an H_2SO_4 ist das Destillat zu rektifizieren; man erhält dann zwei Flüssigkeitsschichten, deren obere N_2O_4 ist. — Oder man destilliert ein Gemenge von 100 T. KNO_3, 3.5 T. Stärkemehl und 100 T. konz. H_2SO_4 aus zu $^1/_3$ gefüllter Retorte. BRUNNER (*Dingl. pol. J.* **159**, (1861) 355; *J. B.* **1861**, 154); vgl. E. SCHALLER (*Chem. Ztg.* 28, 594). — L. VANINO (*Ber.* **32**, (1899) 1392) stellt rote rauchende HNO_3 her durch Behandeln von Paraformaldehyd mit HNO_3 und Absorbieren des reichlich entwickelten Stickstofftetroxydes mittels HNO_3.

Rote rauchende HNO_3 enthält nach älterer Anschauung N_2O_3 und N_2O_4 gelöst, nach MARCHLEWSKI (*Ber.* **24**, (1891) 3274) auch NO. Auf Grund eingehender Verss. fand aber MARCHLEWSKI (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 368; *J. B.* **1892**, 597), daß nur NO_2 und N_2O_4 in der HNO_3 gelöst sind. — Für das Vorhandensein einer labilen Bindung zwischen HNO_3 und N_2O_4 spricht 1. die sehr bedeutende Kontraktion beim Vermischen von flüssigem N_2O_4 mit HNO_3; 2) der Umstand, daß nach GERNEZ (*J. B.* **1872**, 137) die Auflösungen von N_2O_4 in Chloroform, CS_2 oder Benzol dasselbe Absorptionsspektrum besitzen wie gasförmiges Stickstofftetroxyd, die Lsg. in konz. HNO_3 dagegen nicht. MARCHLEWSKI (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 368; *J. B.* **1892**, 597). Gegen eine Bindung zwischen HNO_3 und N_2O_4 spricht der Umstand, daß man der roten rauchenden HNO_3 das N_2O_4 durch Schütteln mit CS_2 entziehen kann. Siehe auch MONTEMARTINI (*Atti Accad. dei Lincei* (*Roma*) **1892**, a, 63).

E. SCHALLER (*Chem. Ztg.* 28, 594) fand in mehreren Proben aus verschiedenen Bezugsquellen 7.5 bis 13.4 % Stickoxyde berechnet als N_2O_4, 0.5 bis 8.1 % H_2SO_4. Die nach Vorschrift von BRUNNER (s. oben) mit Stärkemehl dargestellte S. enthielt 24.5 g N_2O_4 und hatte die D. 1.52. Ueber die Beeinflussung der D. der HNO_3 durch Gehalt an N_2O_4 siehe die Tabelle von LUNGE u. MARCHLEWSKI, d. Bd., Seite 303.

b) *Eigenschaften.* — Die rote rauchende HNO_3 ist eine höchst ätzende Fl. Sie bewirkt Entzündung von PH_3, H_2Se, HJ. A. W. HOFMANN (*Ber.* **3**, (1870) 658). Auch organische Substanzen, wie Stroh, Sägespäne bringt sie zur Entzündung. K. KRAUT (*Ber.* **14**, (1881) 301; *Arch. Pharm.* [3] **24**, 801): R. HAAS (*Ber.* **14**, (1881) 597); LECHARTIER (*Compt. rend.* **102**, (1886) 539; *J. B.* **1886**, 2084); R. HAASZ (*Dingl. pol. J.* **257**, (1885) 340; *J. B.* **1885**, 2107); ARCHBUTT (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, (1897) 84; *J. B.* **1897**, 568); siehe dagegen K. LUND (*Dingl. pol. J.* **207**, (1873) 512; *J. B.* **1873**, 1015).

Fügt man zu der S. nach und nach W., so färbt sie sich erst grün, dann blau; zuletzt entsteht eine farblose Flüssigkeit. Dabei erwärmt sich die Mischung und es entwickelt sich NO. Läßt man umgekehrt die S. in soviel W. fließen, daß keine Erwärmung merkbar wird, so tritt kein Gas auf. FELDHAUS (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 426). — Konz. H_2SO_4 entfärbt die S., indem Verbb. von H_2SO_4 mit den nitrosen Verbb. entstehen.

Erwärmt man die S., so entweichen beträchtliche Mengen von N_2O_4 (bzw.

NO_2) und es bleibt ein fast farbloses Hydrat (D. 1.5), das Carius (*Ber.* **3**, (1870) 697) zur Oxydation bei organischen Elementaranalysen empfahl.

Ueber die Chem. Eigenschaften der rauchenden Salpetersäure vgl. bei HNO_3 und N_2O_4.

Den Gehalt der roten rauchenden HNO_3 bestimmt man durch Titration mit $KMnO_4$

K. Uebersalpetersäure-Anhydrid, N_2O_6 (bzw. NO_3).

P. Hautefeuille u. J. Chappuis (*Compt. rend.* **92**, (1881) 80, 134; **94**, (1881) 1111, 1306). Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] 22, (1881) 432; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **35**,1881) 227). Chappuis (*Compt. rend.* **94**, (1882) 946).

Elektrische Ausströmungen, welche stark genug sind, in kurzer Zeit Ozon zu erzeugen, welche aber nicht die Spannung erreichen, die zur B. von Stickstofftetroxyd nötig ist, lassen nach P. Hautefeuille u. J. Chappuis (*Compt. rend.* **92**, (1881) 80, 134; *J. B.* **1881**, 183) eine unbeständige Sauerstoffverb. des N entstehen, deren Ggw. mit dem Spektroskop nachgewiesen werden kann. Sie ließ sich noch in einem Ueberströmungsapparat, dessen konzentrische Röhren zwei mm voneinander abstehen, mit einem Induktionsstrom von solcher Spannung erhalten, daß die B. von Ozon nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Näheres über die Verhältnisse bei der Darst. siehe Hautefeuille u. Chappuis (*Compt. rend.* **94**, (1881) 1111, 1306).

Nach Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 432; *J. B.* **1881**, 242; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **35**, (1881) 227) entfärbt sich eine Mischung von O und NO_2, wenn man sie der Wirkung des Induktionsapparates aussetzt und es bildet sich ein Verb. (Uebersalpetersäure?), welche in der Kältemischung nicht erstarrt, leichter zersetzlich ist als N_2O_5 und ein charakteristisches Absorptionsspektrum zeigt.

Die Verb., die sich nach Hautefeuille u. Chappuis bei jeder Temperatur zersetzt, bei 130° in wenigen Augenblicken, scheint nach den Unterss. derselben die Zusammensetzung NO_3 bzw. N_2O_6 zu besitzen. Das Absorptionsspektrum ist nach Chappuis (*Compt. rend.* **94**, (1882) 946) durch zwei scharfe, schwarze Streifen bei $\lambda = 668.0$ bis 665.0 und $\lambda = 628.0$ bis 625.0 besonders charakterisiert.

Vorausgesetzt, daß die von Hautefeuille u. Chappuis gegebene Formel N_2O_6 der wirklichen Zus. entspricht, kann die Verb. von H_2O_2 durch Austausch der beiden Wasserstoffatome gegen Nitrogruppen abgeleitet werden: $NO_2-O-O-NO_2$. Spiegel („*D. Stickstoff u. seine wichtigst. Verbb.*", *Braunschweig* 1903).

L. Dioxysalpetersäure, NO_5H(?).

Schon Ritter (1804) bemerkte bei der Elektrolyse von wss. $AgNO_3$-Lsg. die B. einer schwarzen kristallinischen Masse an der Anode. Dieselbe Verb. wurde später von Mahla, Fischer, Berthelot mit sehr differierenden Resultaten analysiert. Vgl. bei Silber.

E. Mulder u. J. Heringa (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **15**, (1896) 1 und 235) fanden, daß sich bei der Elektrolyse von $AgNO_3$-Lsg. (1 Kg $AgNO_3$ im Liter) unter Einhaltung gewisser Arbeitsbedingungen (s. das Original), eine dunkelbraune kristallisierte Verb. der Zus. $Ag_7O_{11}N$ bildet, der sie

die Formel $3Ag_2O_2.2O.AgNO_3$ oder $3Ag_2O_2,AgNO_5$ zuschreiben. Letzterer Formel würde eine freie S. NO_4OH entsprechen mit der Konstitution

O⟍ ⟋O
| ⟩N⟨ |
O⟋ ⟍O .
      OH

Die Verb. gibt bei langsamem Erwärmen zwei Atome O besonders leicht ab und es entsteht lösliches $AgNO_3$ und unl. Ag_2O_2. Siehe auch E. MULDER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **16**, (1897) 57; **17**, (1898) 129): ferner E. MULDER u. J. HERINGA (*Bull. Soc.* (*Paris*) [12] **15/16**, 816).

M. Nitramid, Salpetersäureamid, $H_2N_2O_2$.

J. THIELE u. A. LACHMANN (*Ber.* **27**, (1894) 1909); *Ann.* **288**, (1895) 267).
J. THIELE (*Ann.* **296**, (1897) 100).
A. HANTZSCH (*Ann.* **292**, (1896) 340; **296**, (1897) 84, 111).
E. BAUR (*Ann.* **296**, (1897) 95).

I. *Darstellung und Bildung.* — 1. Wird eine wss. konz. Lsg. von Nitrourethan oder von einem seiner Salze mit stark überschüssiger konz. KOH-Lsg. versetzt, so erhält man nach kurzem Stehen der Fl. in Eis nitrokarbamins. Kalium, $NO_2.NK.COOK$, in schönen Blättchen. Diese Verb. zerfällt beim Lösen in W. in H_2CO_3 und N_2O; bringt man sie jedoch in ein Gemisch von Eis und überschüssiger H_2SO_4, so zerfällt die freigemachte Nitrokarbaminsäure in Nitramid und CO_2, nach: $NO_2.NH.COOH = NH_2.NO_2 + CO_2$. Der mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigten Lsg. entzieht man das Nitramid durch anhaltendes Ausäthern. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt das Nitramid in wasserhellen Prismen. J. THIELE u. A. LACHMANN (*Ber.* **27**, (1894) 1909; *Ann.* 288, (1895) 267). — 2. In geringer Menge wurde Nitramid aus imidosulfonsaurem Kalium durch Lösen in konz. H_2SO_4 unter Zusatz von HNO_3 oder Aethylnitrat gewonnen. J. THIELE u. A. LACHMANN (*Ann.* **288**, (1895) 267).

II. *Eigenschaften.* — Läßt man die äth. Lsg. der Verb. verdunsten, so erhält man das Nitramid in wasserhellen Prismen. Durch Lösen in Ae. und Fällen mit Ligroin gewinnt man den Körper in glänzenden, weißen Blättchen. F. 72 bis 75° unter Zersetzung. — Ll. in Ae., W., Aceton und in Alkohol; schwerer l. in Benzol, unl. in Ligroin. — Die wss. Lsg. reagiert stark sauer. Nitramid ist äußerst zersetzlich, schon bei Zimmertemperatur etwas flüchtig. Beim Mischen mit CuO, $PbCrO_4$, selbst mit Glaspulver zerfällt es unter starker Erhitzung in N_2O und Wasser. Auch ätzende Alkalien, sowie Karbonate, ferner Natriumacetat verursachen denselben Zerfall. In festem Zustand mit Aetzlauge übergossen, verpufft die Verb. unter Feuererscheinung. Konz. H_2SO_4 und heißes W. wirken zersetzend. THIELE u. LACHMANN. Auch bei Ggw. von HNO_3 scheint Zerfall einzutreten — Durch Reduktion wird es, jedoch nicht glatt, in Hydrazin übergeführt. THIELE u. LACHMANN.

In Bezug auf die Leitfähigkeit und die Stärke der Säure gehen die Beobachtungen auseinander. E. BAUR (*Ann.* **296**, (1897) 95) fand bei 0° für Verdünnungen, welche zwischen $v = 1.941$ und $v = 63.105$ liegen, die Werte $\mu = 0.5205$ bis 1.126. Die Zers. des Nitramids verursachte nach 15 Minuten ein Sinken des letzteren Wertes auf 1.042. HANTZSCH u. KAUFMANN (*Ann.* **292**, (1896) 317) hatten vorher gefunden $\mu_{32} = 1.95$ und

μ_{64} = 1.69, und das Nitramid für eine S. erklärt, welche auf Grund der Leitfähigkeit ca. 500 mal schwächer ist als Essigsäure. BAUR schließt aus seinen Werten für μ, daß die Verb. nur fünf- bis sechsmal schwächer ist als Essigsäure. Letzterer Berechnung widerspricht HANTZSCH (*Ann.* **296**, (1897) 111); aus seiner Schätzung der Wanderungsgeschwindigkeit des Anions des Nitramids berechnet er die Stärke der Säure als etwa 40 bis 50 mal geringer als die der Essigsäure.

III. *Salze des Nitramids.* — Sie sind im allgemeinen sehr unbeständig. Die Alkalisalze sind nur wenige Sekunden existenzfähig. THIELE u. LACHMANN. Aus der äth. Lsg. des Nitramids fällt auf Zusatz von alkoh. NH_3 ein Salz aus, das sich jedoch sofort unter Gasentw. zersetzt. Es bildet sich auch beim Einleiten von trocknem gasförmigen NH_3. HANTZSCH (*Ann.* **296**, (1897) 84, 111). Verhältnismäßig beständig ist das Merkurisalz $HgN.NO_2$, das von THIELE u. LACHMANN analysiert wurde.

	Ber. für $NH_2.NO_2$	Gef. THIELE u. LACHMANN
N	45.16	44.97
H	3.23	3.47
C	—	0.45

IV. *Konstitution.* — Nach J. THIELE ist die Verb. das wahre Amid der Salpetersäure. — A. HANTZSCH (*Ann.* **292**, (1896) 340) hält dagegen die beiden Verbb. von der empirischen Zusammensetzung $N_2O_2H_2$, das Nitramid und die untersalpetrige S., für stereoisomer im Sinne der Formeln

HON (Syndiazohydrat) und HO.N (Antidiazohydrat) und schreibt dem
‖ ‖
HON N.OH

Nitramid die Struktur des Syndiazohydrates zu. Nach HANTZSCH spricht gegen die Auffassung der Verb. als wahres Amid der HNO_3, daß das Nitramid stark ausgesprochenen Säurecharakter besitzt, und daß es leicht in N_2O und H_2O zerfält. Demgegenüber macht J. THIELE (*Ann.* **296**, (1897) **100**) geltend, daß die Eigenschaften der Gruppe NH_2 durch die damit verbundenen Gruppen SO_2, CO, NO_2 eben in verschiedenem Grade beeinflußt werden; daß ferner Nitramid weder mit Aminen noch mit Phenolen gekuppelt werden kann; schließlich, daß nach Beobachtungen v. PECHMANN's Nitramid mit Diazourethan neben anderen Verbb. Stickstoffäther liefert. Die Salzbildung erklärt THIELE (*Ann.* **296**, (1897) 100) durch Uebergang in die tautomere Nebenform HN = NO.OH. S. auch E. BAUR (*Ann.* **296**, (1897) 95); J. THIELE (*Ber.* **29**, (1896) 693).

N. Nitrohydroxylaminsäure, Nitrohydroxylamin, $N_2O_3H_2$.

A. ANGELI (*Gaz. chim.* **26**, (1896) II. 17; **27**, (1897) II. 357; *Chem.-Ztg.* **20**, 176; *Atti Accad. dei Lincei* (*Roma*) [5] **5**, (1896) 120; *J. B.* **1896**, 418; **1897**, 548).

A. ANGELI u. F. ANGELICO (*Gaz. chim.* **30**, (1900) I. 593; **31**, (1901) II. 15; **33**, (1903) II. 245; *Atti Accad. dei Lincei* (*Roma*) [5] **10**, (1901) I. 249; *C.-B.* **1900**, II. 363; **1901**, I. 1192; **1901**, II. 770).

I. *Darstellung.* — Die Darst. der freien Verb. ist bis jetzt noch nicht gelungen. Das Dinatriumsalz $Na_2N_2O_3$ erhält man, wenn man NH_2OH,HCl in Alkohol gelöst mit soviel Natriumalkoholat versetzt, daß auf ein Mol. Chlorhydrat drei Mol. Alkoholat kommen, vom ausgeschiedenen NaCl abfiltriert und Aethylnitrat (1 Mol.) hinzufügt. Nach wenigen Minuten entsteht dann eine Fällung von weißem, kristallinischen Pulver, das in W. ll. ist und die Zus. $Na_2N_2O_3$ besitzt.

II. *Eigenschaften.* — Beim Behandeln mit Mineralsäuren oder mit Essigs. zerfällt die Verb. unter Entw. von soviel NO, als der Gleichung $H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O$ entspricht. Mit $BaCl_2$ gibt die Lsg. des Salzes

einen weißen Nd.; mit $AgNO_3$ eine gelbe Fällung, die sich sofort unter Gasentw. schwärzt; mit $HgCl_2$ eine intensiv gelbe, mit $FeCl_3$ eine charakteristische violette Färbung, die in Gelbbraun umschlägt. A. Angeli (*Gaz. chim.* **26**, (1896) II. 17; **27**, (1897) II. 357). Die Lsg. des Natriumsalzes absorbiert an der Luft Sauerstoff unter B. von $NaNO_2$ und $NaNO_3$. Beim Kochen entwickelt sich N_2O und hinterbleibt Nitrit nach: $2N_2O_3Na_2 = 2NaNO_2 + N_2O + Na_2O$. Beim Erhitzen zum beginnenden Schmelzen erhält man ein Gemisch von $NaNO_2$ und $Na_2N_2O_2$. — Die in freiem Zustand nicht isolierbare, höchst unbeständige S. erleidet je nach den Versuchsbedingungen verschiedenartige Zersetzungen. Durch Säuren wird sie fast quantitativ zerlegt nach: $H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O$, unter gleichzeitiger B. von salpetriger und untersalpetriger Säure. Angeli u. Angelico (*Gaz. chim.* **30**, (1900) I. 593). Sämtliche bisher beobachteten Zerss. der freien S. und ihrer Salze lassen sich, wie folgt, veranschaulichen:

1. $H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O$.
2. $H_2N_2O_3 = HNO_2 + NOH$.
3. $H_2N_2O_3 = HNO_2 + NO + H$.
4. $H_2N_2O_3 + H_2O = NH_2OH + HNO_2 + O$.
5. $2H_2N_2O_3 = 2HNO_2 + N_2O_2H_2$.
6. $2H_2N_2O_3 = 2HNO_2 + N_2O + H_2O$.

Gleichung 1. bezieht sich auf die freie S., 3. auf das Silbersalz derselben, 2., 5. u. 6. auf das Natriumsalz. Angeli u. Angelico (*Gaz. chim.* **33**, (1903) II. 245).

III. *Konstitution.* — Für die Struktur der Verbb. kommen folgende Konstitutionsformeln in Betracht:

$$\text{I: } N\begin{cases}NO_2\\OH\\H\end{cases};\quad \text{II: } O\begin{cases}N.OH\\|\\N.OH\end{cases};\quad \text{III: } ON.N\begin{cases}OH\\OH\end{cases};\quad \text{IV: } HON:N\begin{cases}{=}O\\OH\end{cases}.$$

Eine Entscheidung, welche von denselben die größte Wahrscheinlichkeit besitzt, läßt sich beim heutigen Stand der Kenntnisse über die Verb. noch nicht fällen. Siehe Angeli (*Gaz. chim.* **26**, (1896) II. 17; **27**, (1897) II. 357); Angeli u. Angelico (*Gaz. chim.* **30**, (1900) I. 593).

W. Schlenk.

SCHWEFEL.

Schwefel im allgemeinen: H. Davy (*Schw.* **1**, 473, 484; *Gilb.* **35**, 278; **36**, 184; *Schw.* **7**, 508; *Gilb.* **36**, 184).

Gay-Lussac u. Thénard (*Recherch.* **1**, 187; *Ann. Chim. Phys.* **73**, (1840) 229; *Schw.* **1**, 488; *Gilb.* **35**, 292).

Dumas (*Ann. Chim. Phys.* **36**, (1853) 83; *N. Tr.* **17**, 1, 197).

Marchand u. Th. Scheerer (*J. pr. Chem.* **24**, (1841) 129).

Ch. Sainte-Claire-Deville (*Compt. rend.* **25**, (1847) 857; *Pharm. Centr.* **1848**, 106; *J. B.* **1847** u. **1848**, 365; *Compt. rend.* **26**, (1848) 117; *Pharm. Centr.* **1848**, 209; *J. B.* **1847** u. **1848**, 366; *Compt. rend.* **34**, (1852) 534 u. 561; *J. pr. Chem.* **56**, (1852) 359; *Pharm. Centr.* **1852**, 529; *J. B.* **1852**, 335; *Ann. Chim. Phys.* [3] **47**, (1856) 94; *J. B.* **1856**, 286; *Compt. rend.* **44**, (1857) 382; *J. B.* **1857**, 110).

Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, (1857) 430; *Pogg.* **100**, (1857) 619; *J. pr. Chem.* **72**, (1857) 193; *J. B.* **1857**, 109; *Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, (1857) 476; *Pogg.* **100**, (1857) 629; *J. pr. Chem.* **72**, (1857) 360; *Chem. Centr.* **1857**, 457; *J. B.* **1857**, 114; *Ann. Chim. Phys.* [3] **50**, (1857) 376; *J.B* **1857**, 115; *Compt. rend.* **46**, (1858) 571; *J. B.* **1858**, 77; *Compt. rend.* **47**, (1858) 910; *J. B.* **1858**, 80; *Instit.* **1858**, 128; *Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 211; *J. B.* **1858**, 81; *Ann. Chim. Phys.* [4] **1**, (1864) 392; *J. B.* **1863**, 146; *Leçons de Chim., Paris* **1864** et **1865**, 175; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **7**, (1867) 197; *Chem. Centr.* **1867**, 786; *J. B.* **1867**, 149; *Compt. rend* .**70**, (1870) 941; *Compt. rend.* **80**, (1875) 515; *J. B.* **1875**, 85; *Compt. rend.* **84**, (1877) 674; **105**, (1888) 1217; *Ber.* **21**, (1888) 80; *Ann. Chim. Phys.* [6] **25**, (1892) 341; *J. B.* **1892**, 2141).

Gernez (*Compt. rend.* **63**, (1866) 217; **74**, (1872) 803; **79**, (1874) 219; **82**, (1876) 1153; **83**, (1876) 217; **95**, (1882) 1278; **97**, (1883) 1298, 1366, 1433, 1477; **98**, (1884) 144, 915; **100**, (1885) 1343, 1382, 1584; **101**, (1885) 313).

Muthmann (*Z. Kristallogr.* **17**, (1890) 336).

Biltz (*Z. phys. Chem.* **2**, (1888) 920; *Ber.* **21**, (1888) 2013; *Z. phys. Chem.* **4**, (1889) 249; *Ber.* **22**, (1889) 725; *Z. phys. Chem.* **19**, (1897) 425; *Monatsh. Chem.* **22**, (1901) 627; *Ber.* **34**, (1901) 2490; *Z. phys. Chem.* **39**, (1902) 323).

Schwefel, 3. Modifikation, monoklin: Gernez (*Compt. rend.* **97**, (1883) 1477; **98**, (1884) 144; *Ber.* **17**, (1884) R. 41; *J. B.* **1884**, 334; *Compt. rend.* **100**, (1885) 1584; *Ber.* **18**, (1885) R. 492). — Muthmann, s. o.

Schwefel, 4. Modifikation, monoklin: Muthmann, s. o.

Trikliner Schwefel: Friedel (*Bull. Soc.* (*Paris*) **32**, (1879) 114).

Rhomboedrischer Schwefel: Engel (*Compt. rend.* **12**, (1891) 866; *Ber.* **24**, (1891) R. 551). Friedel (*Compt. rend.* **112**, (1891) 834, 866).

Schwarzer Schwefel: Knapp (*J. prakt. Chem.* [2] **38**, (1888) 48; *Monit. sci.* [4] **2**, (1888) 1209; *J. B.* **1888**, 2868; *Ber.* **24**, (1891) R. 615).

Kolloidaler Schwefel: Debus (*Ann.* **244**, (1888) 88). — Engel, s. o.

Blauer Schwefel: Wöhler (*Ann. Pharm.* **86**, (1853) 373; *J. B.* **1853**, 324).

Vogel jun. (*J. Pharm.* [3] **29**, (1856) 433; *J. B.* **1856**, 291).

Orloff (*J. russ. phys. Ges.* **33**, (1901) 397; *C.-B.* **1901**, 2, 522; *J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 52; *C.-B.* **1902**, 1, 1264).

Flüssiger und amorpher Schwefel: Gernez. s. o. — Smith u. Holmes (*Ber.* **35**, (1902) 2992; *Z. phys. Chem.* **42**, (1903) 469; *J. Americ. Chem. Soc.* **27**, (1905) 797; *Z. phys. Chem.* **52**, (1905) 602; *C.-B.* **1905**, 2, 601).

I. *Geschichte.* — S ist schon im Altertum bekannt gewesen, wurde von den Alchemisten als wesentlicher Bestandteil der Metalle gehalten, von Lavoisier als Element erkannt. — Weiteres s. die einzelnen Verbb.

II. *Vorkommen und Bildung.* — Nach Clarke (*Chem. N.* **61**, (1890) 31; *J. B.* **1890**, 414) enthält in einer 10 engl. Meilen dicken Schicht der Erdoberfläche der Ocean 0.09 %, die Erdrinde 0.034 % (nach Reade 0.05 bis 0.10 %) S. Mittel einschließlich der Luft: 0.04 %. — Ueber das Vorkommen in der Sonne: Young (*Americ. J. sci. (Sill.)* [3] **4**, (1872) 356; *J. B.* **1872**, 147).

1. *In freiem Zustande.* a) *Kristallisiert.* — In reinen, gut ausgebildeten Kristallen oder verunreinigt durch Gips, Cölestin, Steinsalz, bisweilen Se, Bitumen u. a. Stoffe in vulkanischen Gegenden, gebildet durch Zers. von H_2S durch atmosphärischen O und Einw. der dabei entstehenden SO_2 auf H_2S. Vgl. Habermann (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 101; *C.-B.* **1904**, 1, 344).

Fundorte: Bei Girgenti, Sicilien, v. Rath (*Jahrb. Min.* **1873**, 584). — Auf der Insel Vulcano, v. Rath (*Pogg.* Ergänzungsbd. **6**, (1873) 349). — Bei Cianciana und Lercara, Sicilien, v. Zepharovich (*Jahrb. Min.* **1876**, 24). — Bei Altavilla Irpina, Unteritalien, Deecke (*M. Ja.* **1891**, 2, 39). — Bei Oulx, Hochtal der Dora Riparia, Colomba (*Atti R. Accad. Torino* **32**, (1898); *N. Jahrb. Mineral.* **1900**, 1, 26). — Bei Malfidano, Millosevich (*C.-B.* **1899**, 1, 57); im W. der Grotte von Luchon, Moissan (*Compt. rend.* **135**, (1903) 1278; *C.-B.* **1903**, 1, 356). — In Yellowstone National Park, Weed u. Pirsson (*Americ. J. sci. (Sill.)* **42**, 401; *C.-B.* **1892**, 2, 750). — Bei Milo, Roisdorf bei Bonn, Bassick in den Vereinigten Staaten von N.-A. — Conil bei Carez in Spanien, Busz (*C.-B.* **1892**, 2, 665). — Im Petroleum, Maberg u. Smith (*Americ. Chem. J.* **16**, (1894) 83; *C.-B.* **1894**, 1, 1193); Engler (*Chem. Ztg.* **20**, 197); Thiele (*daselbst* **26**, 896); Lecocq u. Vandervoort (*Bull. de l'Assoc. belge de chimistes* **16**, 181; *C.-B.* **1902**, 2, 1163). — In Michigan, Sherzer (*Americ. J. sci. (Sill.)* [3] **50**, 246; *C.-B.* **1895**, 2, 800). — Im mergelhaltigen Kalk der Permformation von Sjukjejevo an der Wolga im Gubernium Kasan; im tertiären Mergel in Čarkovo, Polen; in Čirkat u. a. O. im Kaukasus, in zahlreichen aus Schlammvulkanen entstandenen Hügeln im transkaspischen Lande, Helmhacker (*Berg- und Hüttenm. Z.* **53**, (1894) 289 und **54**, (1895) 142; *C.-B.* **1894**, 2, 624, und **1895**, 1, 1154). — In Alchat (Macedonien) auf Antimonit; bei Truskawiec mit Bleiglanz, Foullon (*Verh. geol. Reichsanst. Wien* **43**, 171; *Z. Kristallogr.* **24**, 642). — Bei Kchiuta im Daghestan, Kaukasien, Arzruni (*Jahrb. Min.* **1875**, 50). — Bei Kalmaki am Isthmus von Korinth, Ansted (*Lond. geol. Soc. Q. J.* **29**, 360); Fuchs (*Verh. geol. Reichsanst.* **1876**, 54). — Am Cove Creck, südliches Utah, vom Rath (*Jahrb. Min.* **1884**, 1, 259); in Utah und Nevada, Russell (*Pharm. J. Trans.* [3] **13**, 138; *J. B.* **1882**, 1520). — Bei Krivusik auf Island, Vincent (*Chem. N.* **27**, (1873) 111 u. 126). — In den Hohlräumen einer Schalenblende von Corphalie, Buttgenbach (*Ann. de la Soc. géol. de Belgique* **25**, 73; *C.-B.* **1901**. 1, 417). — Bei Louisiana, Hart (*C.-B.* **1905**, 1, 1055). — Im Staßfurter Salzlager an der Berührungsfläche mit NaCl, Pfeiffer (*Arch. Pharm.* **227**, (1889) 1134; *Ber.* **23**, (1890) R. 192). — In zersetztem Pyrit bei Meymac, Corrèze, Friedel (*B. Mfr.* **14**, 230; *C.-B.* **1892**, 1, 310) und in der brasilianischen Provinz Minas Geraes, Da Costa Sena (*B. Mfr.* **15**, 123), Hussak (*C.-B.* **1895**, 1, 615).

Schwefelkristalle von Valguarnera bei Catania, Sizilien enthielten Flüssigkeitseinschlüsse von NaCl, $CaCl_2$, Na_2SO_4 und Spuren von K-, Ba-, Sr-Salzen, Silvestri (*Gaz. chim.* **12**, (1882) 7; *J. B.* **1882**, 1520). Die orangerote, seki-rin-seki genannte, Varietät des Schwefels, welche sich mit gelbem S an mehreren japanischen Fundstellen vulkanischen Schwefels vorfindet, enthält 99.76 % S, 0.17 % Te, 0.06 % Se, 0.01 % As, Spuren Mo und erdige Verunreinigung; auch die gelbe Modifikation enthält mitunter Spuren von Te und Se. Divers u. Shimidzu (*Chem. N.* **48**, (1883) 284; *J. B.* **1883**, 1828).

b) *Amorph.* — In den Zellen vieler niedriger Organismen, Sulfuraren genannt. (Beggiatoa, Leptothrix, Bacillus zoogléens, Bacterium Ludwigi, Bacterium Ilidzensis capsulat. u. a.) Etard u. Olivier (*Compt. rend.* **95**, (1882) 846) Olivier (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1806), Karlinsky (*Hyg. Rundschau* **5**, 685; *C.-B.* **1895**, 2, 873) Migoshi

(*C.-B. f. Bakter. und Parasitenkunde* [3] **2**, 526; *C.-B.* **1897**, 2, 1014) und zwar als amorpher S. CRAMER; CORSINI (*C.-B. f. Bakter. und Parasitenkunde* (2), 14, 272; *C.-B.* **1905**, 1, 1723); in den Zellen mehrerer Algen, wie Oscillaria und Ulothrix (ETARD u. OLIVIER a. a. O.). — In deutschen Niedermooren: Das Moor von Franzensbad enthält 4.5% durch Ausschmelzen und noch 5.87% durch Kalkmilch gewinnbaren S, das Moor von Elster 11.26% freien und verbundenen S. KRÄMER u. SPILKA (*Ber.* **32**, (1899) 2941).

Die S-Bakterien sind charakteristische Bewohner der S-Quellen, in denen sie als weiße, schleimige Masse schwimmen. Die Annahme, daß die Beggiatoen ihren S durch Reduktion von Sulfaten zu H_2S und partielle Oxydation des H_2S durch O zu S und H_2O erhalten, ist unrichtig. S wird nur aus H_2S durch Oxydation gebildet und weiter zu H_2SO_4 oxydiert. WINOGRADSKY (*C.-B.* **1888**, 1034) YEGOUNOW (*Arch. des Sc. biolog.* (*St. Pétersbourg*) **3**, 381; *C.-B.* **1895**, 1, 1123). — Neubildung durch Einw. organischer Materie auf Sulfate des Bodens s. DAUBRÉ (*Compt. rend.* **92**, (1881) 101 und 1440; *J. B.* **1881**, 1345).

2. *In gebundenem Zustande.* — a) Als H_2S und Sulfid, b) als SO_2 und Sulfit, c) als H_2SO_4 und Sulfat [für a) bis c) siehe näheres bei den einzelnen Abschnitten], d) in organischen Verbindungen. *α*) *In Pflanzen.* — CUGINI (*Pharm. J. Trans.* [3] **7**, 616, *J. B.* **1878**, 940), JANNICSON (*J. B.* **1885**, 1788), MUNRO (*Chem. N.* **53**, (1886) 2; *J. B.* **1886**, 1805), BERTHELOT u. ANDRÉ (*Compt. rend.* **105**, (1888) 1217; *Ber.* **21**, (1888) 80; *Ann. Chim. Phys.* [6] **25**, (1892) 341; *J. B.* **1892**, 2141), TAMMANN (*Z. physiol. Chem.* **9**, 416). — *β*) *In Kohle.* — WALLACE (*Chem. N.* **41**, (1880) 201; *Ber.* **13** (1880) 1146), KEHLSTADT (*Ber.* **13**, (1880) 1345), DROWN (*Americ. Chem. J.* **4**, (1882) 8; *Ber.* **15**, (1882) 1443), GLADKY (*Polyt. J.* **260**, (1886) 81), BLUM (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 445), SOMMERMEIER (*J. Americ. Chem. Soc.* **26**, (1904) 555; *C.-B.* **1904**, 2, 257). OLDING (*J. Gasbel.* **1872**, 544), MUCK (*Stahl und Eisen* **1886**, 468), in Kohle und im rohen Leuchtgas, WITZECK (*J. Gasbel.* **46**, 21, 41, 67, 84, 144, 164, 185; *C.-B.* **1903**, 1, 1052). — *γ*) *Im menschlichen und tierischen Organismus.* — E. u. H. SALKOWSKI (*Ber.* **12**, (1879) 651), FRESCH (*C.-B.* **1890**, 1, 405), SMITH (*Z. physiol. Chem.* **17**, (1893) 459; *J. B.* **1893**, 802); im menschlichen und tierischen Gewebe, H. SCHULZ (*Pflügers Arch.* **54**, (1893) 555; *J. B.* **1893**, 2040); im Eiweiß s. KRÜGER (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **42**, 244; *Ber.* **22**, (1889) R. 595), DRECHSEL (*J. B.* **1896**, 1974); im Schweineschmalz, MARIANI (*Staz. sperim. agrar. ital.* **23**, (1892) 355; *J. B.* **1892**, 2604), in Kuhmilch, SARTORI (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 1070), im Harn, HEFFTER (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **38**, 476), LEPINE u. GUERIN (*Compt. rend.* **97**, (1883) 1074; *Ber.* **17**, (1884) 112), LEPINE u. FLAVARD (*Rev. de méd.* **1881**, 924), PETRY (*Z. physiol. Chem.* **30**, 45), BONDZYNSKI u. PANEK (*Ber.* **35**, (1902) 2959), THIELE (*Z. physiol. Chem.* **37**, 251; *C.-B.* **1903**, 1, 727); in den Faeces, SALKOWSKI (*Z. physiol. Chem.* **10**, 106). Ausscheidung in pathologischen Zuständen, LEPINE u. FLAVARD (*Compt. rend.* **91**, (1880) 1074; *Ber.* **14**, (1881) 366), JEROME (*Pflügers Arch.* **60**, 237; *C.-B.* **1895**, 1, 1073), BENEDICT (*Z. klin. Med.* **36**, 281; *C.-B.* **1899**, 1, 368). — *δ*) *In Meteoriten.* — S. unter Eisen.

III. *Darstellung.* — Der größte Teil des Schwefels wird in Sicilien gewonnen. Vgl. SCHWARZENBERG (*Technologie der anorg. chem. Produkte* **1865**, 3); MUSPRATT's *Chemie* (4. Aufl. **7**, 1011); BARBAGLIA (*nach einem amtlichen Ber. von Parodi in Hofmann's amtl. Wiener Ausstellungsber.* **1**, (1875) 144); LUNGE (*Handbuch der Sodaindustrie* 3. Aufl. 1903), JUNGFLEISCH (*J. Pharm. Chim.* [6] **13**, (1901) 497). — Ueber Entstehung der Schwefellager s. MOTHURA (FRÉMY, *Encycl. chim.* **5**, 29, 70).

Einteilung der Schwefelerze in Sizilien:

	S-gehalt:	Ausbeute davon:
1. Reichste Erze	30—40%	20—25% S.
2. Reiche Erze	25—30%	15—20% S.
3. Gewöhnliche Erze	20—25%	10—15% S.

Arme Erze mit 10 bis 15% S werden wegen zu geringer Ausbeute nicht verarbeitet. FRÉMY (*Encycl. chim.* **5**, 37).

1. *Aus Schwefelerden.* a) *Durch Ausschmelzen aus unreinem Schwefel in offenen Räumen.* — Dies geschieht bei den reichsten Erzen in höchstens 2 ccm fassenden gußeisernen Kesseln unter Herausfischen des Gesteins, Absetzenlassen der Fremdstoffe aus der dünnflüssigen Schmelze, Abschäumen und Abfüllen des geklärten Schwefels mit eisernen Löffeln in eiserne Kästen. — Weniger reiche Schwefelerden verarbeitet man durch Aussaigern des Schwefels in freien kleinen Rösthaufen (Calcarella) oder in Calcaroni, gemauerten, oben offenen Gruben mit stark geneigter Sohle. Der

verbrennende S, etwa 1/3 des Ganzen, schmilzt den größeren Teil aus, welcher unten abfließt. Infolge Verbrennen des Schwefels und B. von SO_2 durch Reduktion von meist vorhandenem $CaSO_4$ werden nur 50 % bis 70 % des in dem Erz enthaltenen S gewonnen. — Im GILL-Prozeß sind vier bis sechs Kammern, ähnlich wie die Calcaroni, verbunden; die Verbrennungsgase streichen von oben nach unten durch jede Kammer, wodurch weniger S als Verbrennungsprodukt verloren geht. Beide Verfahren sind wegen Entw. schädlicher Gase während der Blütezeit verboten. Vgl. *Chem. Trade Journ.* **14**, 320; GRÜNBERG (*Chem. Ind.* **1893**, 211). — Ueber Gewinnung im Schachtofen vgl. MUSPRATT.

b) *Durch Ausschmelzen, Sublimieren oder Destillieren in geschlossenen Räumen.* — Man trennt den gediegenen S von beigemengter Erde durch Dest. in großen irdenen, oben seitlich mit einem Schnabel versehenen Töpfen oder auch in größeren, gußeisernen mit einem auflutierten Deckel und einem Abzugsrohr für den Schwefeldampf versehenen Kesseln. Auch durch Dest. unter Einleiten geringer Mengen Sauerstoff. WHITLOCK (*D. R.-P.* 127565 (1902)).

c) *Durch Schmelzen in Oefen mit gespanntem Wasserdampf* nach THOMAS, in Sizilien eingeführt von GRITTI. S. auch HABER (*Z. f. Elektrochem.* 2, (1902) 347; *C.-B.* **1903**, 1, 1320). — Der App. von GRITTI besteht aus Eisenzylindern, in welchen ein zweiter konzentrischer Zylinder mit durchbohrten Wänden das Schwefelerz enthält. — Gute Resultate, aber zu hohe Betriebskosten. — Das Ausschmelzen aus Gangarten mittels 66 %iger $CaCl_2$-Lsg. bei 120° nach DE LA TOUR DE BRENIL (*Compt. rend.* **93**, (1881) 456) ist aufgegeben; ebenso die Extraktion des S mittels CS_2 nach CONDY BELLMAN. Vgl. auch *Polyt. J.* **232** (1879) 86 und bei Schwefelwasserstoff. — App. zum Ausschmelzen: WALTER (*Chem. Ztg.* **1886**, 1199), DICKERT (*Amerik. P.* 298734 und 301222), MALCOLMSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **8**, (1889) 113).

2. *Aus Schwefelkies, Kupferkies etc.* — Durch Erhitzen und teilweises Verbrennen in Rösthaufen, Röstöfen oder Schwefeltreiböfen gewinnt man einen Teil des darin enthaltenen Schwefels. S. auch HOFMANN (*Polyt. J.* **220**, (1876) 332; *J. B.* **1876**, 1085); ST. GOBAIN (*Frz. P.* 107820 (1875)); LABOIS (*Engl. P.* 9761 (1884)): HOLLWAY (*Chem. N.* **40**, (1879) 13, 219; *J. B.* **1879**, 1090); BODE (*Polyt. J.* **232**, (1879) 433); SMITH (*Alkali-Reports* **1877—1878**, 47); SHAW (*D. R.-P.* 139715 (1903)); BUISINE (*D. R.-P.* 73222 (1893) und 79706 (1894)); PAUR (*D. R.-P.* 8730 (1879)). Auch hier wird ev. die Gewinnung durch überhitzten Wasserdampf gefördert: GERLACH (*D. R.-P.* 229 (1877)); ROSS (*Engl. P.* 713 (1879)); CLAUS (*Engl. P.* 6909 (1887)). Ueber die hierher gehörende Schwefelgewinnung nach FRASCH, s. *Z. angew. Chemie* **18**, II. (1905) 1009, ferner F. HABER (*Z. f. Elektrochemie* 9, (1903) 400). — Durch feuerflüssige Elektrolyse von Schwefelerzmetallen, SWINBURNE (*D. R.-P.* 134734 (1898)).

3. *Als Nebenprodukt von anderen Fabrikationen.* a) *Bei der Leuchtgasfabrikation aus der Gasreinigungsmasse.* — S. HARCOURT u. FISON (*Ber.* **6**, (1873) 1385); FREESTON u. HUMPHRIS (*Ber.* **8**, (1875) 181); SPENCE (*Chem. Ind.* **1878**, 372); GERLACH (*D. R.-P.* 229, (1877)); HISLOP (*Engl. P.* 2730 (1882)); ROBINSON (*Polyt. J.* **260**, (1886) 231; *J. B.* **1886**, 2046); ROUSTAN (*D. R.-P.* 46135); MAYBLUH (*D. R.-P.* 148124 (1902)); GOERLICH u. WICHMANN (*D. R.-P.* 82081 (1894).

b) *Bei der Sodafabrikation aus Sodarückständen.* — Vgl. Bd. II, 1, S. 429.

c) *Aus H_2S.* — Vor allem aus dem aus Sodarückständen gewonnenen H_2S, nach dem Prozeß von CHANCE u. CLAUS durch Verbrennung des mit Luft gemischten H_2S in dem CLAUS-KILN bei Ggw. von Fe_2O_3. (*Engl. Pat.* 3608 (1882)). — S. auch WELDON (*Ber.* **5**, (1872) 301); PARNELL u. SIMPSON (*Engl. Pat.* 4648; *J. Soc. Chem. Ind.* **8**, (1889) 11 u. 289; *J. B.* **1889**, 2645, 2654; **1890**, 2677); KYNASTON (*C.-B.* **1893**, 1, 1095); CARPENTER u. LINDER (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, (1903) 457; *J. B.* **1903**, 329); BÉMELMAN'S (*D. R.-P.* 77335 (1893)); BROCK u. HURTER (*Engl. Pat.* 13844 (1896)); CARULLA (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 980; *C. B.* **1898**, 1, 534); ROTTEN (*C.-B.* **1894**, 2, 224).

4. *Aus SO_2.* — Man läßt SO_2 eine Schicht glühender Kohlen durchstreichen und leitet das entstehende Gasgemisch in eine feste Kammer: $SO_2 + 2CO = 2CO_2 + S$. HÄNISCH u. SCHRÖDER (*Polyt. J.* **258**, (1885)

225; *J. B.* **1885**, 2059). — Durch Umsetzen von SO_2 und CO in der Hitze. HÄNISCH u. SCHRÖDER (*Engl. P.* 6404 (1885); BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 298; *Ber.* **16**, (1883) 566).

5. *Aus Sulfaten.* — S. VOGT (*D. R.-P.* 35668 (1885)); J. u. F. WEEREN (*D. R.-P.* 38014 (1885)); JACOBSEN (*D. R.-P.* 89959 (1895)); CLAUS, v. BARBNOFF, HILDT (*D. R.-P.* 104188 (1898)); ROMMENHÖLLER u. LUHMANN (*D. R.-P.* 63189 (1892)); CHANCE (*Engl. P.* 2495 (1888)). —

Der Rohschwefel besitzt schmutziggelbe Farbe, kann mit Erd- oder Erzteilen gemengt sein und Arsensulfid (vor allem, wenn aus Sodarückständen gewonnen), Selensulfid (wenn aus Kiesen dargestellt) und organische Verunreinigungen enthalten; er besteht meistens zu 88 % bis 96 % aus in CS_2 l. S.

Zusammensetzung von Rohschwefel: CH. MÈNE, *Mon. scient.* **1867**, 400.

	I.	II.	III.	IV.	V.
S (in CS_2 lösl.)	96.2	91.3	90.1	90.0	88.7
S (in CS_2 unlösl.)	—	1.5	2.0	2.1	1.7
Bitum. Subst.	0.5	0.7	1.0	1.1	1.0
Sand- und Kieselsäure	1.5	3.3	2.3	2.8	5.5
Cölestin	1.8	2.5	4.1	3.0	2.8
Verlust	—	0.7	0.5	1.0	0.3

I u. II Rohschwefel von JALABERT, Lyon. — III von DELACRETAZ, Vaurigard, IV von FAYOT, Marseille, V von SEVIN, Montpellier.

IV. *Technische Reinigung des Rohschwefels.* 1. *Durch Schmelzen und Dekantieren.* — Man schmilzt den S im gußeisernen Kessel, entfernt die gröberen Körper mittels einer durchlöcherten Kelle, und gießt den S nach längerem Stehen von dem niedergefallenen feineren Pulver ab. Diese Reinigungsweise ist die unvollkommenste. — 2. *Durch Destillation im Schwefelläuterofen.* — Nach der älteren Einrichtung ist dieses ein Galeerenofen, an dessen beiden Seiten gußeiserne Krüge, die Läuterkrüge, auf Bänken stehen. — Einrichtung von MICHEL: In einem großen gußeisernen Kessel, über welchem ein Gewölbe gemauert ist, wird S bis zum Kochen erhitzt; der Dampf begibt sich durch einen weiten, aus Backsteinen gemauerten Kanal seitwärts in eine große, ebenso gemauerte Kammer, und verdichtet sich hier zuerst in Gestalt von Schwefelblumen, sammelt sich aber, wenn die Arbeit Tag und Nacht fortgesetzt und dadurch die Temp. der Kammer bis zum Schmp. des Schwefels erhöht wird, im geschmolzenen Zustande auf dem Boden, und kann durch eine Seitenöffnung abgelassen werden. (*Dictionn. technolog. Paris* **1831**, 13, 491). — Ueber neuere Einrichtungen s. FR. BONDE (*Le soufre des raff. Marseillaises à l'exposition de Philadelphia. Marseille* 1876. — DUJARDIN (*Polyt. Journ.* **142**, 395). — MUSPRATT (*Techn. Chem.* 4. Aufl., Bd. 7, (1900) 1089). — 3. *Durch Sublimation.* — Auch hierzu dienen die bei 2. benutzten Apparate, nur wird die Arbeit öfters unterbrochen, so daß die Kammer nicht zu heiß wird. Der S setzt sich in pulveriger Gestalt an ihre Wandungen.

Der nach (1) gereinigte S kann noch Erd- und Erzteile, und der nach (1, 2 u. 3) gereinigte kann noch As, Se und bituminöse Teile enthalten. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* **25**, (1824) 50). Durch wiederholte teilweise Dest., wobei diese Stoffe, als weniger flüchtig, vorzugsweise zurückbleiben, wird er immer reiner. Nach OSANN (*Kast. Arch.* **4**, 344) läßt er erst bei der fünften bis sechsten Dest. keinen kohligen Rückstand mehr.

Von organischen Stoffen kann der S schon durch längeres Erhitzen bis nahe zum Sdp. befreit werden. ALBRIGHT u. HOOD (*Engl. Pat.* 11988 (1894)).

Der durch Schmelzen oder Destillieren gereinigte S wird in nasse hölzerne Formen teils in käseförmigen Massen gegossen, *Schwefelbrote*, teils in Stangen, *Stangenschwefel, Sulphur citrinum.* Der sublimierte bildet die *Schwefelblumen, Flores sulphuris*, die durch Waschen mit Wasser von der anhängenden schwefligen und Schwefelsäure zu befreien sind. Statt der Schwefelblumen wird jetzt meist gemahlener, im Luftstrom verstäubter, „ventilierter" S verwendet.

„*Schwefelblumen*" ist dasjenige Handelsprod., das unmittelbar nach der Fabrikation 33 % in CS_2 unl. S enthält. — Der Name „*sublimierter S*" faßt alle in den Kondensationsräumen erhaltenen Prodd. zusammen. DOMERGUE (*J. Pharm. Chim.* [6] **20**, (1904) 493; *C.-B.* **1905**, 1, 205); s. auch *Ann. Chim. anal. appl.* **10**, (1905) 393; *C.-B.* **1905**, 2, 1482).

Der Stangenschwefel ist von hellgelber Farbe mit Glanz und — falls er aus gediegenem Schwefel der Kreide- oder Molasseformation stammt — fast chem. rein. Solcher aus Kiesen kann As und Se enthalten. — Er ist gleich nach dem Gießen monokliner, nach einiger Zeit aber rhombischer S, enthält jedoch nach DEVILLE (*Compt. rend.* 2, (1848) 117) auch eine geringe Menge unl. S, besonders im inneren Teile. — Schwefelblumen enthalten neben dem gewöhnlichen, in CS_2 l. S verschiedene Arten des amorphen und in CS_2 unl. S, sowie andere Schwefelverbindungen, z. B. Wasserstoffsupersulfide. PRUNIER (*C.-B.* **1896**, I. 279). — Vgl. auch TITTINGER (*Pharm. Post* 27, 297; *C.-B.* **1894**, 2, 267).

Beim Behandeln mit Br bleiben etwa 0.08 % ungel., welche dem prismatischen S angehören, und auch beim Lösen der Schwefelblumen in CS_2 zurückbleiben. — Gepulverter Stangenschwefel wird vollständig gelöst, HANNAY (*J. Chem. Soc. (London)* **33**, (1878) 284; *Chem. N.* **37**, (1878) 212; *J. B.* **1878**, 209); absorbiert CS_2-Dämpfe. EILSART (*Chem. N.* **52**, (1885) 184; *J. B.* **1855**, 457).

Stangenschwefel für sich, sowie Schwefelblumen mit W., entwickeln beim Erhitzen H_2S. PAYEN (*J. Pharm.* **8**, 371). Feuchter S gibt beim Erhitzen H_2S. PLEISCHL (*Kastn. Arch.* **4**, 340). S entwickelt während der Verb. mit Metallen, wie Cu, 0.1 % oder weniger Wasserstoffgas, wenn er aber zuvor für sich geschmolzen wurde, nur eine Spur. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* **50**, (1832) 176). Hiernach hält der S entweder H_2S absorbiert, wie PLANCHE u. DUMAS annehmen, oder er enthält Wasserstoffpolysulfid, oder der H rührt vom Asphalt oder W. her. Nach FLÜCKIGER enthält aller S etwas $H_2S_2O_3$; siehe diese. Stangenschwefel ist fast frei von Säuren, Schwefelblumen enthalten auf 100 g 3.142 ccm SO_2 und etwas H_2SO_4. RÖSSLER (*Arch. Pharm.* [3] 25, 845; *Ber.* **21**, (1888) 136). Sublimierter S zeigt meist einen Säuregehalt von 0.02 % bis 0.25 %, als H_2SO_4 berechnet; LEONHARD (*Analyst.* **26**, (1901) 319; *C.-B.* **1902**, 1, 493); dieser ist bedingt durch Autoxydation des S an der Luft. HARPF (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 387; *C.-B.* **1904**, 2, 394); WINDISCH (*Landw. Jahrbb.* **30**, 497); LEONHARD (l. c.).

Ueber die Untersuchung des Schwefels vgl. unter XI, S. 381.

Vollständig reiner S wird hergestellt, indem man geschmolzenen, schon möglichst reinen S durch Glaswolle filtriert und zur Entfernung von Staub zweimal ev. im Vakuum destilliert. So dargestellter S ist geruchlos, ohne Rückstand beim Verdampfen, hellgelb bei plötzlicher Abkühlung der hoch erhitzten Schmelze, und die vollkommen kristallinischen Prodd. sind ohne Rückstand in CS_2 löslich. THRELFALL, BREARLEY u. ALLEN (*Proc. R. S.* **56**, (1894) 32; *J. B.* **1894**, 400).

V. *Modifikationen des Schwefels.* — Der Schwefel tritt in verschiedenen Modifikationen auf; er existiert in kristallisiertem, amorphem und kolloidalem Zustande. A. *Kristallisierter Schwefel.* — Von den kristallisierten Formen ist der rhombische und monokline S zuerst von MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* **24**, (1823) 264) beobachtet worden.

Nach MUTHMANN (*Z. Kristallogr.* **17**, (1890) 336), welcher die Klassifikation vervollständigt hat, lassen sich vier Arten unterscheiden: I. *Rhombischer S* (S. 338). — Entsteht aus kaltgesättigten Lsgg., liefert mit Se Mischkristalle mit einem Se-Gehalt bis zu 35 %; ihm entspricht keine Se-Modifikation. — II. *Monosymmetrischer S* mit a : b : c = 0.99575 : 1 : 0.99983; $\beta = 84^0 14'$ (S. 343). — Entsteht am leichtesten aus dem Schmelzflusse. Weder eine isomorphe Se-Modifikation noch Mischkristalle beobachtet. — III. *Monosymmetrischer S* mit a : b : c = 1.06094 : 1 : 0.70944; $\beta = 88^0 13'$ (S. 346). — Entsteht bei der Abscheidung des Schwefels auf chem. Wege aus manchen Verbb., aus heißgesättigten Lsgg., durch Fällen kaltgesättigter Lsgg., auch wohl aus dem Schmelzflusse; liefert Mischkristalle mit Se von 35 %—66 % Se-Gehalt; ihm entspricht keine entsprechende Se-Modifikation. — IV. *Monosymmetrischer S mit unbekanntem Achsenverhältnis* (S. 348). — Entsteht durch Abscheidung auf chemischem Wege bei niederen Temperaturen.

Daran schließen sich an: V. FRIEDEL's *trikliner Schwefel* (S. 348). — VI. ENGEL's *rhomboedrische Modifikation* (S. 349).

Aeltere Klassifikation von BERTHELOT. Siehe BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, (1857) 430; **50**, (1857) 211 u. 376); PETERSEN (*Z. phys. Chem.* 8, (1891) 608). — Nach SCHAUM (*Ann.* **308**, (1899) 18; *C.-B.* **1899**, 2, 578) sind die kristallisierten Formen des Schwefels

physikalisch isomer, da sie sich im festen Zustande ineinander oder in die stabile rhombische Modifikation überführen lassen; der in CS_2 unl. amorphe S ist mit diesen chemisch isomer.

B. *Amorpher Schwefel.* — Nähere Einteilung s. S. 349. —

VI. *Spezielle physikalische Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen.* A. *Kristallisierter Schwefel.* I. *Rhombischer, oktaedrischer Schwefel, α-Schwefel.* (MUTHMANN's I. *Modifikation*). 1. *Vorkommen und Bildung.* — Der natürlich vorkommende und der aus CS_2 oder einem anderen Lösungsmittel bei nicht zu hoher Temp. kristallisierte S erscheint in rhombischen Pyramiden. — Der unter 120° in der Natur gebildete S ist rhombisch, der bei höherer Temp. entstehende ist monoklin. ILSOVAY (*Z. Kristallogr.* **10**, (1885) 91; *J. B.* **1885**, 2263). — Auch bei langsamer Abscheidung des Schwefels aus Verbb. bilden sich mitunter Kristalle. SPICA (*Z. Kristallogr.* **11**, (1886) 409; *J. B.* **1886**, 331) erhielt durch Versetzen von Calciumpolysulfidlösung mit HCl einen weißlichen Nd., der sich in Ae. zu lösen schien; dabei setzten sich Kristalle ab, welche an der Luft opak wurden und aus zahlreichen aneinander geschlossenen Pyramiden zusammengesetzt erschienen und nach MAQUENNE (*J. B.* **1884**, 336) trotz der prismatischen Form aus rhombischem S bestehen. — Schließt man S mit mäßig konz. wss. HJ in ein Glasrohr ein, so entstehen bei öfter abwechselndem Erwärmen und Abkühlen und entsprechender B. und Zers. von H_2S durchsichtige rhombische Schwefelkristalle. HAUTEFEUILLE. — Wohl ausgebildete rhombische Pyramiden erhält man durch Oxydation einer gesättigten Lsg. von H_2S in Pyridin oder Picolin durch den Luftsauerstoff. AHRENS (*Ber.* **23**, (1890) 2708). — ERDMANN (*Z. Kristallogr.* **37**, (1903) 282; *C.-B.* **1903**, 2, 7) hat aus schwefelhaltigem quarternären Thon, der 20 Jahre in A. aufbewahrt wurde, rhombische Kristalle erhalten.

In den Spalten eines Schwefelverbrennungsofens, nahe der Oberfläche desselben, fanden sich rhombische Kristalle, wahrscheinlich durch sehr langsame Sublimation entstanden. DAUBRÉE (*Ann. Min.* [5] **1**, (1852) 121; *J. B.* **1852**, 829). — Selbst sicher durch Sublimation entstandene Schwefelkristalle in der Phönixgrube bei Zielenzig, Prov.-Brandenburg, zeigen rhombische Form. ARZRUNI (*Jahrb. Mineral.* **1884**, R. 2, 307; *Z. Kristallogr.* **8**, (1884) 338; *J. B.* **1884**, 1900). — Rhombischer S entsteht aus monoklinem S bei einem Druck von 5000 Atm. SPRING (*Ann. (Wied). Beibl.* **5**, (1881) 853; *Bull. Acad. Belg.* [3] **2**, (1881) 83; *J. B.* **1881**, 1085), aus amorphem S bei einem Druck von 6000 Atm. JUDA (*J. Chem. Soc. (London)* **57**, (1890) 404; *J. B.* **1890**, 44). THRELFALL, BREARLEY, ALLEN (*Proc. R. S.* **56**, (1894) 37). Vgl. auch S. 333.

Ueber die Bildung aus geschmolzenem Schwefel s. S. 364.

2. *Kristallsystem.* — *Rhombisch.* Fig. 1. und 2. a : b c = 0.8138 : 1 : 1.9076, TSCHERMAK (*Mineralogie* **1897**, 331); 0.81309 : 1 : 1.90339, beobachtet an Kristallen aus Deutschland, Spanien, Unterägypten; KOKSCHAROW (*Min. Russl.* **6**, (1874) 368). Gleiche Verhältnisse fand ZEPHAROVICH (*Jahrb. Geol. Reichs.* **19**, (1869) 225) an Kristallen von SWOSZOWICE; 0.81365 : 1 : 1.89863, an durch Sublimation entstandenen Kristallen gemessen, ARZRUNI (*Z. Kristallogr.* **8**, (1884) 338; *Jahrb. Min.* **1884**, Ref. 2, 307; *J. B.* **1884**, 1900). S. auch MOLENGRAAFF (*Z. Kristallogr.* **14**, (1888) 43), BUSZ (*daselbst* **15**, (1889) 616).

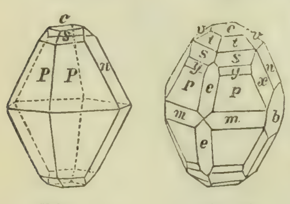


Fig. 1. Fig. 2.

Die natürlichen Kristalle zeigen meist die rhombische Pyramide oder Kombination dieser mit s {113}, c {001}, auch n {011}; auch finden sich namentlich unter den sicilianischen Kristallen Formen von hemiedrischem Habitus. Die aus der Lsg. in CS_2 gewonnenen künstlichen Kristalle liefern meistens nur die Pyramide.

Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, m {110}, k {120}, u {103}, e {101}, v {013}, w {023}, n {011}, ϑ {031}[1]), ψ {119}, ω {117}[6]), t {115}, o {114}[2]), s {113}, y {112}, p {111}, δ {221}[1]), γ {331}[3]), g {337 $^3/_7$}[4]), f {335 $^3/_5$}[4]), β {315}[5]), α {313}[1]), r {311}[6]), l {344}[6]), z {135}, x {133}, q {131}[6]), h {130}.

[1]) MOLENGRAAFF, SABA. — [2]) FLETCHER (*Phil. Mag.* **9**, (1880) 186). — [3]) FRIEDLÄNDER (*Min. Sammlung, Strassburg* (**1878**) 262). — [4]) BUSZ (*Z. Kristallogr.* **17**, (1890) 549); WEED u. PIRSSON (*Johns Hopkins Univ. Circ. Nr. 87, April 1897*). — [5]) DANA (*Americ. J. sci.*

(*Sill.*) [3] **32**, (1886) 389). — [6]) Brezina (*Sitzgber. d. K. Akad. Wiss. Wien* **60**, (1870) [1] 539). Daselbst s. auch über die älteren Formen.

$\{100\}:\{110\} = 39^\circ 6' 51''$, $\{001\}:\{101\} = 66^\circ 52' 8''$,
$\{001\}:\{011\} = 62^\circ 17' 1''$.

Ferner:

$\{110\}:\{1\bar{1}0\} = 78^\circ 14'$	$\{001\}:\{315\} = 55^\circ 30'$
$\{120\}:\{1\bar{2}0\} = 63^\circ 11'$	$\{001\}:\{311\} = 82^\circ 10\,^1/_2{}'$
$\{001\}:\{103\} = 37^\circ 58'$	$\{001\}:\{135\} = 50^\circ 59'$
$\{001\}:\{101\} = 66^\circ 52'$	$\{001\}:\{133\} = 64^\circ 4\,^1/_2{}'$
$\{103\}:\{\bar{1}03\} = 75^\circ 56'$	$\{001\}:\{131\} = 80^\circ 48'$
$\{101\}:\{\bar{1}01\} = 133^\circ 44'$	$\{111\}:\{11\bar{1}\} = {}^*36^\circ 40\,^1/_2{}'$
$\{013\}:\{0\bar{1}3\} = 64^\circ 47'$	$\{115\}:\{\bar{1}15\} = 47^\circ 16'$
$\{023\}:\{0\bar{2}3\} = 103^\circ 31'$	$\{113\}:\{\bar{1}13\} = 66^\circ 46'$
$\{011\}:\{0\bar{1}1\} = 124^\circ 34'$	$\{112\}:\{\bar{1}12\} = 80^\circ 35'$
$\{001\}:\{119\} = 18^\circ 32'$	$\{111\}:\{\bar{1}11\} = {}^*94^\circ 52'$
$\{001\}:\{117\} = 23^\circ 19'$	$\{135\}:\{\bar{1}35\} = 34^\circ 17'$
$\{001\}:\{115\} = 31^\circ 6\,^1/_2{}'$	$\{133\}:\{\bar{1}33\} = 39^\circ 54'$
$\{001\}:\{114\} = 37^\circ 2'$	$\{131\}:\{\bar{1}31\} = 43^\circ 59'$
$\{001\}:\{113\} = 45^\circ 10'$	$\{115\}:\{1\bar{1}5\} = 38^\circ 3'$
$\{001\}:\{112\} = 56^\circ 28'$	$\{113\}:\{1\bar{1}3\} = 53^\circ 9'$
$\{001\}:\{111\} = 71^\circ 39\,^3/_4{}'$	$\{112\}:\{1\bar{1}2\} = 63^\circ 27'$
$\{001\}:\{221\} = 80^\circ 35\,^1/_2{}'$	$\{111\}:\{1\bar{1}1\} = 73^\circ 34'$
$\{001\}:\{331\} = 83^\circ 42'$	$\{315\}:\{3\bar{1}5\} = 24^\circ 54'$
	$\{313\}:\{3\bar{1}3\} = 27^\circ 59'$
	$\{311\}:\{3\bar{1}1\} = 30^\circ 2\,^1/_2{}'$

S. Dana (*A System of Mineralogy* (**1904**) 8).

Polkanten = 106°38′; = 84°50′; Mittelkante = 143°17′, Mitscherlich (*Ann. Chim. Phys.* **24**, (1823) 264), an künstlichen Kristallen. — Für dieselben Winkel findet Scacchi (*Zeitschr. d. deutschen geolog. Ges.* **4**, 167) 106°25′, 85°7′, 143°23′ an natürlichen Kristallen aus der Solfatara von Neapel. — Schrauf (*Wien. Akad. Ber.* **41**, (1860) 794) 106°28′, 85°3′, 143°14′ an künstlichen Kristallen; Derselbe 106°26′, 85°8′, 143°21′ an natürlichen Kristallen von Swoszowicje. — Brezina (*Wien. Akad. Ber.* **60**, 1, (1870) 548) maß 84°49′, 143°20′ an Kristallen aus einem Rösthaufen von Oker. — v. Zeynek (*Tschermaks Mitt.* **15**, 192; *C.-B.* **1896**, 1, 217) fand in Schwefelthermen bei Warašdin-Töplitz (Kroatien) Kristalle mit nur Grundpyramide und Polkantenwinkel 94°50′20″, bez. 73°37′15″. — Kristalle von Roccalmutto, Provinz Girgenti zeigten $\left\{\frac{113}{2}\right\}$ teilweise rein, teilweise in Kombination mit $-\left\{\frac{113}{2}\right\}$, {001} und {111}, v. Rath (*Pogg. Ann. Erg.-Bd.* **6**, (1873) 349; *J. B.* **1873**, 1136). — Bei der Kondensation von S-Dampf auf Glasplatten beobachtete Brame (*Compt. rend.* **101**, (1885) 503 und 639; *Ber.* **18**, (1885) R. 526) Quadratoktaeder, deren Basis mathematisch ein Quadrat, physikalisch ein Rhombus ist.

Zwillinge haben als Zwillingsebene 1. e {101}; bisweilen symmetrische Durchwachsungszwillinge; Verwachsungsebene p {111}; 2. selten m {110}; 3. auch wohl n {011}. v. Rath (*Pogg. Ann.* **155**, (1875) 41; *Jahrb. Min.* **1875**, 743; *J. B.* **1873**, 1136; **1875**, 1192), Molengraaff (*Z. Kristallogr.* **14**, (1888) 43).

Optisch positiv. Starke Doppelbrechung. Ebene der optischen Axen parallel b {010}. Dispersion $\varrho < v$. Bisektrix ⊥ c. Axenwinkel s. Des Cloizeaux (*Nouvelles Recherches sur les Propriités optiques des Cristaux etc.* (**1867**) 93).

3. *Spezifisches Gewicht.*

a) *Natürlicher Schwefel:*

2.062 bis 2.070	Marchand u. Scheerer (*J. prakt. Chem.* **24**, (1841) 129)
2.070	Deville (*Compt. rend.* **25**, (1847) 857)
2.069	Kopp (*Ann. Chem. Pharm.* **93**, (1855) 129; *J. B.* **1855**, 39)
2.072	Mohs
2.050	Karsten
2.033	Brisson
2.001 bis 2.009	Silvestri } (*Ber.* **7**, (1874) 82;
1.97	vom Rath } *Pogg. Ergänzungsbd.* **6**, (1873) 349)
2.00630 (bei 26°)	Silvestri (*Gaz. chim.* **3**, (1873) 578)
2.0748 (bei 0° bezogen auf W. v. 4°)	Pisati (*Gaz. chim.* **4**, (1874) 29; *Ber.* **7**, (1874) 361)
2.069 (bei 18°)	Goldschmidt (*Verh. geol. Reichsanst.* **1886**, 438; *J. B.* **1886**, 2221)
2.0748 (bei 0°)	Vincenti u. Omodei (*Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **12**, (1888) 176; *J. B.* **1888**, 155).

b. *Aus CS_2 kristallisierter Schwefel.*

2.063	DEVILLE
2.050	MARCHAND u. SCHEERER
1.927	BISCHOF
2.01 (in ganzen Stücken)	PETERSEN (*Z. phys. Chem.* 8, (1891) 609)
1.99 (als Pulver)	
2.07	ARONS (*Ann.* (*Wied.*) [2] **53**, (1894) 106)
2.03	HECHT (*daselbst* [4] **14**, (1904) 1008; *C.-B.* **1904**, 2, 935).

Die niedrigeren Zahlen weisen auf einen Gehalt an in CS_2 unl., spezifisch leichteren S hin.

c) *Stangenschwefel.* — 1.990 BRISSON, 1.977 bis 2.000 THOMSON, 1.868 BÖCKMANN. —

d) *Schwefelblumen* (die eine bedeutende Menge unl. S enthalten, vgl. S. 337). — 2.086. LE ROYER u. DUMAS.

4. *Ausdehnungskoeffizient.* a) *Linearer.* — Mittlerer linearer Ausdehnungskoeff. bei 40° (nach dem Winkel 54°44′ gegen die drei Achsen des Kristalls) = 0.00006413. Mittlerer Zuwachs desselben bei einer Temp.-Erhöhung um 1° = 33.48×10^{-7}. Daraus berechnet sich die Verlängerung der Längeneinheit von 0° bis 100° zu 0.006748 FIZEAN (*Compt. rend.* **68**, (1869) 1125; *J. B.* **1869**, 83; *Pogg.* **138**, (1869) 26).

b) *Kubischer.* — β = mittlerer kubischer Ausdehnungskoeffizient von 0° bis t° nach SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **2**, (1881) 88; *J. B.* **1881**, 1084).

a) für aus CS_2 kristallisierten S: b) für Schwefel von Sicilien:

Temp.	a) Volum	a) $\beta.10^{-7}$	a) Spez. G.	b) Volum	b) $\beta.10^{-7}$	b) Spez. G.
0°	1.000000	—	2.0477	1.000000	—	2.0788
20	1.004243	2122	2.0370	1.0048616	2430	2.0688
40	1.009336	2334	2.0283	1.0098893	2470	2.0583
60	1.014632	2438	2.0182	1.0150350	2500	2.0479
80	1.023183	2895	2.0014	1.0203378	2540	2.0373
100	1.035408	3541	1.9756	1.0260503	2600	2.0220

Nach RUSSNER (*Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **6**, (1882) 199; *J. B.* **1882**, 36) zwischen 20° und 65° für Stäbe, die durch wiederholtes Eintauchen eines Glasstabes in geschmolzenem S erhalten wurden, = 0.0001723; für aus CS_2 kristallisierten S =

t =	10°	20	30	40	50	60
$\beta.10^{-6}$ =	147	160	170	178	183	186

Daraus folgt: $V_t = V_0(1 + 0.000128\,t + 0.00000186\,t^2 - 0.0000000153\,t^3)$.

Nach WIEBE (*Ber.* **12**, (1879) 790) = 0.0002670. — Nach VINCENTINI u. OSMODA (*J. B.* **1888**, 155) β = 0.000482 bei 113°, nach dem Schmelzen β′ = 0.0003540; $\frac{\beta}{\beta'} = 1.4$. — Nach WIEBE ist, wenn d: Dichte; α: kub. Ausdehnungskoeff.; a: Atomgewicht; c: spez. Wärme; s: Sdp.; σ: Schmp., der Ausdruck $\frac{\frac{d}{\alpha . a}}{c . d(s - \sigma)}$ wie für Se, P, Hg, auch für S annähernd = 2.

S gehorcht nicht dem für eine Reihe von Grundstoffen aufgestellten Gesetz, daß das Produkt aus der absol. Temp. des Schmp. und aus dem Ausdehnungskoeffizienten den konst. Wert 2036 besitzt. FRENCHEN u. POULSEN (*Nyt Tidsskrift Fysik ok Kemi* **1896**, 1, 45; *Chem. Ztg.* **20**, Rep. 125; *J. B.* **1896**, 66).

Ausdehnungskoeff. bei höherer Temp. s. bei „Geschmolzener Schwefel", S. 370.

5. *Härte* der Kristalle 1.5 bis 2.5. Sehr spröde und zerbrechlich, knistert beim Erwärmen mit der Hand durch Erzeugung von Rissen. — Wird durch Eintauchen in sd. W. sehr zerreiblich, durch langsames Erwärmen nicht. DAGUIN (*Compt. rend.* **20**, (1845) 1667).

6. *Optisches.* — *Farbe* gelb, honiggelb, blaß grünlichgelb, bei jedesmaligem Erwärmen orangegelb. Kristallisierter S und Schwefelblumen sind bei —50° fast farblos, bei 0° blasser als bei höherer Temp., bei 100° stark gelb. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 61; *J. B.* **1852**, 138). —

Durchsichtig oder durchscheinend. — Lichtbrechende Kraft zu der des W. = 0.204 : 1.336. Wollaston.

Brechungsindices für die D-Linie $\alpha = 1.95047$, $\beta = 2.03832$, $\gamma = 2.24052$; schwanken wie die Kristallwinkel mit der Temp. Schrauf (*Sitzgber. d. K. Akad. Wiss. Wien* **41**, (1860) 794; *Z. Kristallogr.* **18**, (1890) 113). — n_D für festen S im Mittel 2.080; für geschmolzenen S 1.962. Arons (*Ann.* (*Wied.*) [2] **53**, (1894) 106); 1.9290 bei 114°, Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 5; *J. B.* **1877**, 190).

Refraktionsvermögen des freien S in den drei Aggregatzuständen für $H_\alpha = 15.5$ und 16.0 $\left(\text{nach der Formel } \frac{n-1}{d}\right)$, 7.7 und 8.2 $\left(\text{nach der Formel } \frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}\right)$ Nasini u. Costa (*Z. phys. Chem.* **9**, (1892) 638; *J. B.* **1892**, 472).

Dielektrizitätskonst. s. *Allgemeines* S. 362.

7. *Thermisches.* — *Spez. Wärme:* zwischen 14° und 99° = 0.1776, Regnault; zwischen 17° und 45° = 0.163, Kopp (*Ann. Suppl.* **3**, (1864) 291); zwischen 0° und 100° = 0.1712, Bunsen (*Ann.* (*Pogg.*) **141**, (1870) 1; 0.1776, Silvestri (*Gaz. chim.* **1873**, 578); 0.1710, Wiebe (*Ber.* **12**, (1879) 790); 0.187, Hecht (*Ann.* (*Wied.*) [4] **14**, 1008; *C.-B.* **1904**, 2, 935).

Temperaturleitungsvermögen = 0.0017. — *Inneres Wärmeleitungsvermögen* = 0.00063. Hecht.

Schmelzpunkt:

104°.5	Berzelius
107°	Dumas (*Ann. Chim. Phys.* **36**, (1827) 83)
108 bis 109°	Dalton
111°	Quincke (*J. B.* **1868**, 21)
111°.75 bis 112°	Marchand u. Scheerer (*J. prakt. Chem.* **24**, (1841) 129)
112°.2	Frankenheim (*daselbst* **16**, (1839) 7)
113°	Arons (*Ann.* (*Wied.*) (2) **53**, (1894) 106)
113°	Vincentini u. Omodei (*Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **12**, (1888) 176; *J. B.* **1888**, 155)
113° bis 113°.5 (korr.)	Pisati (*Gaz. chim.* **4**, (1874) 29; *Ber.* **7**, (1874) 361)
113°.6	Wiebe (*Ber.* **12**, (1879) 790)
114°.4	Tammann (*Ann.* (*Wied.*) [2] **68**, (1899) 633)
114°.5	Brodie (*Proc. R. S.* **7**, (1856) 24)
115°	Person (*Compt. rend.* **23**, (1846) 162; *J. B.* **1847** u. **1848**, 73)
115°	Kopp (*Ann.* (*Lieb.*) *Suppl.* **3**, (1864) 291)
124 bis 125°	(an Kristallen aus einer Schwefelgrube in Sicilien) Silvestri (*Gaz. chim.* **1873**, 578; *J. B.* **1873**, 194).

Schmp. bei höheren Drucken nach Tammann.

Temp. (korr.)	Druck (korr.) kg	Temp. (korr,)	Druck (korr.) kg
120°.01	199	158°.1	1588
129.91	534	163.1	1838
141.1	914	170.1	2149
151.1	1318	180.1	2650
156.1	1551	190.1	3143

Ueber das Verhalten des geschmolzenen Schwefels vgl. S. 364 bis 371).

8. *Löslichkeit.* a) *In Schwefelkohlenstoff.* — In CS_2 lösen sich bei 16° 38.70%, in der Hitze 73.46%, Payen (*Compt. rend.* **34**, (1852) 456 und 508). 100 Teile CS_2 lösen nach Cossa (*Ber.* **1**, (1868) 138)

bei	−11	−6	0	+15	18.5	22	38	48.5	55°
	16.54	18.75	23.99	37.15	41.65	46.05	94.57	146.21	181.34 Teile S

Siedep. der gesättigten CS_2-Lsg.: 55°. Die Auflösung von 20 Teilen S in 50 Teilen CS_2 von 22° ist mit einer Temp.-Erniedrigung von ca. 5° verbunden. Cossa. — Spez. Gew. der Lsgg. in CS_2 s. Pfeiffer (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 194).

Brechungsindex der Lsg. von S in CS_2 bei 15°. Berghoff (*Z. phys. Chem.* **15**, (1894) 431):

gr S, gelöst in 100 gr CS_2	n	spez. Gew.
0	1.63172	1.2710
5	1.64294	1.2920
10	1.65294	1.3123
15	1.66333	1.3330
20	1.67232	1.3535
25	1.68169	1.3696

Mit der Temp. verändert sich n bei verschieden konz. Lsgg. fast gleichmäßig.

Spez. Brechungsvermögen der Lsg. von S in CS_2 nach der n-Formel bei 15° = 0.4973 (unabhängig von der Konz. und fast unabhängig von der Temp.), nach der n^2-Formel: abnehmend mit der Konz. von 0.280 bis 0.276 bei 25°. Berghoff (*Z. physik. Chem.* **15**, (1894) 422; *C.-B.* **1895**, 1, 250). S. auch Forch (*Ann.* (*Wied.*) [4] 8, (1902) 675; *C.-B.* **1902**, 2, 323). Schichtet man über eine Lsg. von S in CS_2 zunächst CS_2, dann Oel, abs. A., Eg., Bzl. oder Petroleum, so diffundieren die Lösungsmittel ineinander und S kristallisiert aus. Guignet (*Compt. rend.* **103**, (1886) 873; *J. B.* **1886**, 161).

b) *Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln.* — Nach Payen:

		Beim Siedep.	Bei 16°.
100 T. absol. Alkohol	lösen	0.42 T.	0.12 T. Schwefel.
„ „ Aether	„	0.54 „	0.19 „ „
„ „ Benzol	„	17.04 „	1.79 „ „
„ „ Terpentinöl	„	16.16 „	1.35 „ „
„ „ Steinöl	„	10.56 „	2.77 „ „
„ „ Steinkohlentheeröl	„	26.98 „	1.51 „ „

Nach Cossa (*Ber.* **1**, (1868) 139):

100 T. Benzol	lösen bei	26°	0.965 T. Schwefel
„ „ „	„ „	71°	4.377 „ „
„ „ Toluol	„ „	23°	1.497 „ „
„ „ Aethyläther	„ „	23°.5	0.972 „ „
„ „ Chloroform	„ „	22°	1.205 „ „
„ „ Phenol	„ „	174°	16.35 „ „
„ „ Anilin	„ „	130°	85.27 „ „

Ueber die Form des aus Terpentinöl, Chloroform etc. kristallisierten Schwefels vgl. S. 346 u. 347.

S löst sich bei 15° in der 1926.7-fachen Menge absol. *Alkohols*, oder 100 Teile des letzteren lösen 0.052 Teile Schwefel. Pohl (*Wien. Akad. Ber.* **6**, (1851) 600; *J. B.* **1851**, 314). — Scheidet sich beim Abkühlen in monoklinen, in 10 Stunden in rhombische Kristalle übergehenden Kristallen aus; ebenso verhält sich CH_3OH. Bloxam (*Chem. N.* **53**, (1886) 181). — Chemische Einw. findet dabei auch bei 200° nicht statt. Prinz (*Ann.* **223**, (1884) 355; *J. B.* **1884**, 346).

L. in warmer konz. *Essigsäure*, spurenweise auch in verd.; beim Verdünnen mit W. fällt S als Milch aus. Liebermann (*Ber.* **10**, (1877) 866). — L. in kochendem *Essigsäureanhydrid*, scheidet sich beim Erkalten in federförmigen Aggregaten aus, Rosenfeld (*Ber.* **13**, (1880) 1476); und zwar ohne Einw., Prinz. — L. in der Kälte in alkoh. *Natriummalonsäureäther* ohne oder unter nur geringer Einw. Michael (*J. Americ. Chem. Soc.* **9**, (1887) 127; *J. prakt Chem.* [2] **35**, (1887) 454; *J. B.* **1887**, 1539). — L. in CCl_4 *und* $(C_2H_5)_2S$, Rathke (*Ann. Pharm.* **152**, (1869) 187); in CCl_4 unter B. von $CSCl_2$ und S_2Cl_2, Gustavsohn (*Zschr. Chem.* **1871**, 418). — L. in *Anilin;* fällt beim Ansäuern aus, Cerut (*C.-B.* **1904**, 2, 615). — CH_2J_2 löst bei 10° 10% S zu einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit; bei 113° mit geschmolzenem S in jedem Verhältnis mischbar; aus der heißen Lsg. kristallisiert S rhombisch. Retgers (*Z. anorg. Chem.* **3** (1893) 343; *C.-B.* **1893**, 1, 924). — 1 Teil S l. in 1000 Teilen *Glycerin*, Klever (*C.-B.* **1872**, 434), in 2000 Teilen Glycerin, Farley (*Monit. sc.* [3] **9**, (1879) 685, *J. B.* **1879**, 496).

Sehr selten, z. B. bei Zusatz von H_2S zu SO_2- oder N_2O_3-haltiger Lsg. entstehen in Bzl. oder PAe unll. Schwefelniederschläge, nie dagegen auf Zusatz von HCl zu Polysulfid enthaltender Alkalisulfidlsg. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **33**, (1894) 573). — Umgekehrt lösen sich auch Bzl., Chlf., Senföl, Ae. in S. Alexejew (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **42**, (1884) 329; *J. B.* **1884**, 111).

Ein Gemisch von S und *Toluol* bildet zwei Flüssigkeitsschichten, die bei 112.05° sieden und 33%, bzw. 92.5% S enthalten; S-Lsgg. mit *Xylol* sieden bei 143°. Haywood (*J. physic. Chem.* **1**, (1897) 232; *J. B.* **1897**, 85).

Schmilzt in *Benzylchlorid* bei 106.8°, bildet damit zwei Schichten, eine obere: schwefelarme und eine untere: schwefelreiche. Oberhalb 134.2° mischbar in allen Verhältnissen. Boguski u. Jakubowski (*J. russ. phys. Ges.* **37**, (1904) 92; *C.-B.* **1905**, 1, 1207). — Das Lösungsvermögen in *Steinkohlenteerölen* nimmt mit dem spez. Gew. dieser zu. 100 Teile Benzin (Sdp. 150°, 200°) lösen bei 15° 2.6, bei 100° 26.4 Teile S; 100 Teile Oel von dem Sdp. 150 bis 300° lösen

bei	15°	100°	oberhalb 120°
	7.0	54.0	unendlich viel Teile S.

Pelouze (*Compt. rend.* 68, (1869) 1179; 79, (1874) 56).

Leinöl löst bei	25	60	95	130	160°
	0.630	1.852	2.587	4.935	9.129 % S

Pohl (*Polyt. J.* **197**, (1870) 508) — S. auch Warren (*Chem. N.* 57, (1888) 26, 43; *Ber.* 21, (1888) 319), *Watts Dictionary* 3, 703). — In 5,6 %iger Na_2CO_3-Lsg. lösen sich bei 25° 0 %, bei 100° 0.06775 % Schwefel. Pohl.

Lösungswärme für 1 g-Atom S nach Pickering (*J. Chem. Soc.* (*London*) **53**, (1888) 865; *J. B.* **1888**, 321): in Benzol: —0.690 Kal.; in Chloroform: —0.697 Kal.; in Chlorkohlenstoff: —0.624 Kal.; in Schwefelkohlenstoff: —0.469 Kal.; in Aether: —1.499 Kal.

c) *Löslichkeit in Gasen.* — S scheidet sich aus Lsgg. in Methyl- und Aethylalkohol, Ae., CS_2, CCl_4, Paraffinen, Olefinen auch beim Erhitzen über den kritischen Punkt der Lösungsmittel nicht aus, schlägt sich durch plötzliche Verringerung des Druckes im Gase in sehr fein verteiltem Zustande nieder und wird bei Zunahme des Druckes durch das Gas leicht wieder gelöst. Hannay u. Hogarth (*Chem. N.* **40**, (1879) 256; *J. B.* **1879**, 76).

II. *Monokliner, prismatischer Schwefel, β-Schwefel.* (Muthmann's *II. Modifikation*). 1. *Bildung.* — a) Charakteristisch ist die B. aus dem Schmelzflusse: Läßt man geschmolzenen S langsam zur Hälfte erstarren und gießt den fl. gebliebenen Teil nach Durchbohrung der oberen Rinde ab, so erhält man den S in sehr langen, aber sehr dünnen prismatischen Kristallen. Mitscherlich (*Ann.* **24**, (1823) 264); s. auch Brauns (*Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. und Aerzte* **1899**, II. 189; *C.-B.* **1900**, 2, 541). — Vgl. auch S. 338 u. 364. — Bildet sich daher zuweilen in Vulkanen, da in Kratern Stalaktiten geschmolzenen Schwefels vorkommen, wandelt sich aber sehr rasch in die rhombische Modifikation um. Groth (*Tabell. Uebersicht der Mineralien* **1898**, 14). S. auch Silvestri (*Ber.* **9**, (1876) 293); Oglialoro (*Gaz. chim.* **14**, (1884) 30; *J. B.* **1884**, 1900). — b) Bildet sich bei Sublimation oder Fällung von Schwefellsgg. bei einer dem Schmp. nahen Temperatur. Frankenheim. — c) Die von vielen Forschern durch Kristallisation aus heißgesättigten Lsgg. oder durch Zers. kaltgesättigter Lsgg. erhaltenen, als der 2. Modifikation angehörig betrachteten, prismatischen Kristalle stellen in sehr vielen Fällen Kristalle der 3. Modifikation dar. Muthmann (*Z. Kristallogr.* **17**, (1890) 336). — Näheres über Kristallisation des S aus heißgesättigten Lsgg. usw. siehe 3. Modifikation. (S. 346).

2. *Kristallsystem.* — *Monoklin.* Fig. 3 u. 4. a : b : c = 0.99575 : 1 : 0.99983; β = 84°14′. Muthmann (*Z. Kristallogr.* **17**, (1890) 344). — Kristalle meist nach der c-Achse verlängert; die aus dem Schmelzfluß erhaltenen zeigen {110} und {001} vorherrschend, daneben {100}, {111}, und {011} (Fig. 3.). Mitscherlich (*Ann. Chim. Phys.* **24**, (1823) 264). Die durch Kristallisation aus alkoh. Ammoniumpolysulfid entstandenen (Fig. 4) waren dicke, langgestreckte Tafeln nach dem Orthopinakoid, die außer dieser Form noch {110} und {$\bar{1}$11} breit, {210} und {011} schmal zeigten; Basis und negative Hemipyramide fehlten vollständig. Muthmann.

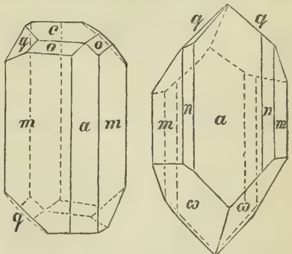


Fig. 3. Fig. 4.

	Ber.	Gemessen Mitscherlich.	Muthmann.
m : m = {110} : {1$\bar{1}$0} =	—	*89°28′	89°44′
o : o = {111} : {1$\bar{1}$1} =	67°35′	—	—
ω : ω = {$\bar{1}$11} : {$\bar{1}\bar{1}$1} =	73°1′	—	—
q : q = {011} : {0$\bar{1}$1} =	—	*89°42′	—
a : c = {100} : {001} =	84°14′	—	—
a : n = {100} : {210} =	26°21′	—	26°24′
c : m = {001} : {110} =	—	*85°54½′	—
a : o = {100} : {111} =	51°52′	—	—
o : q = {111} : {011} =	34°3′	—	—
q : ω = {011} : {$\bar{1}$11} =	36°48′	—	36°46′
ω : a = {$\bar{1}$11} : {$\bar{1}$00} =	57°17′	—	57°14′

		Ber.	Gemessen Mitscherlich.	Muthmann.
m : o =	{110} : {111} =	33°53½′	—	—
o : c =	{111} : {001} =	52°1′	—	—
c : ω =	{001} ; {1̄11} =	57°28′	—	—
ω : m =	{1̄11} : {1̄10} =	36°57½′	—	—
m : q =	{110} : {011} =	56°50½′	—	—
m : q =	{1̄10} : {011} =	63°52′	—	—

Mitscherlich bezog auf {110} = 90°32′; {001} : {110} = 94°5′; {100} : {001} = 95°46′; {001} : {111} = 137°47′; {011} : {01̄1} = 90°18′; {001} : {011} = 135°9; {111} : {11̄1} = 112°26′. — Zwillingskristalle nach zwei Gesetzen: 1. Zwillingsachse ist die Hauptachse und {100} die Zusammensetzungsebene; dann bilden die beiden basischen Pinakoide miteinander einen Winkel von 168°28′. — 2. Zwillingsachse senkrecht auf {011}, welches die Zusammensetzungsebene bildet. Spaltbar parallel {001} und {110}. Mitscherlich.

3. *Spez. Gewicht.* — 1.957, Marchand u. Scheerer (*J. prakt. Chem.* **24**, (1841) 133); 1.958, Deville (*Compt. rend.* **25**, (1847) 857); 1.960, Rathke (*J. prakt. Chem.* **108**, (1869) 235); 1.94, Petersen (*Z. phys. Chem.* **8**, (1891) 609); nach Toepler (*Ann.* (*Wied.*) [2] **47**, (1892) 173) ist das spez. Gew.

bei 25.15	31	41 bis 45	120°
= 1.957	1.954	1.950	1.802

und das *spez. Vol.*

bei 0	+20	40	60	80	100°
= 0.915	0.919	0.924	0.929	0.935	0.941

Nach Breithaupt (*J. prakt. Chem.* **4**, (1834) 257) sind die monoklinen Kristalle spez. schwerer und etwas härter als die rhombischen.

4. *Ausdehnungskoeffizient.* — *Der lineare Ausdehnungskoeffizient* für die einzelnen Kristallachsen (a : b : c = 0.4272160 : 0.5249451 : 1) ist bei 21°: $\alpha_a = 0.000068486$; $\alpha_b = 0.000086039$; $\alpha_c = 0.000021441$; Mittelwert $\alpha_m = 0.000058655$. Die Ausdehnungskoeff. sind an relativer Größe identisch mit den oben gegebenen Längen der einzelnen Kristallachsen. Schrauf (*Ann.* (*Wied.*) [2] **27**, (1886) 315; *J. B.* **1886**, 40).

Der kubische Ausdehnungskoeffizient wächst von 0.00027 bei 15° bis 0.00035 bei 100°, Toepler (*Ann.* (*Wied.*) [2], **47**, (1892) 173).

5. *Optisches.* — *Farbe*: Die durch Erstarren von geschmolzenem S erhaltenen Kristalle sind (wohl infolge eines geringen Gehaltes an organischer Substanz) blaß bräunlich gelb, die aus Lsgg. durch Kristallisation erhaltenen fast farblos, völlig durchsichtig.

Die drei *Haupt-Brechungsexponenten* für die Li-, Na- und Tl-Linie, bezogen auf Luft von gleicher Temp. nach Schrauf (*Z. Kristallogr.* **18**, (1890) 113; *J. B.* **1890**, 393):

		8°	Δ	20°	Δ	30°	Δ
α	Li	2.218503	635	2.215780	613	2.212930	595
	Na	2.248350	646	2.245159	623	2.242202	605
	Tl	2.278792	657	2.275449	634	2.272552	615
β	Li	2.01937	58	2.01709	56	2.01461	54
	Na	2.040128	586	2.037697	565	2.025344	549
	Tl	2.061080	594	2.058649	573	2.056096	556
γ	Li	1.94157	55	1.93975	54	1.93770	52
	Na	1.959768	564	1.957914	543	1.955999	528
	Tl	1.978142	570	1.976379	550	1.974283	534

(Δ bedeutet in Einheiten der letzten Decimale diejenigen Beträge, die man zu den Brechungsexponenten addieren muß, um sie auf den leeren Raum zu reduzieren.)

		8°	20°	30°
Innerer Achsenwinkel	Na	69° 4′50″	68°58′ 0″	68°53′ 2″
	Tl	68°53′48″	68°46′11″	68°39′17″
Aeußere konische Refraktion	Na	7°20′ 5″	7°18′14.5″	7°16′55″
	Tl	7°32′39.5″	7°30′26.5″	7°29′25″
Innere konische Refraktion	Na	6°55′57″	6°54′12″	6°52′56.5″
	Tl	7° 6′51″	7°4′45.5″	7° 3′44″

Abhängigkeit der Brechungsexponenten von der Wellenlänge wird ausgedrückt durch $n = a + b\lambda^2 + c\lambda^{-4}$; von der Temp. s. Original. Schrauf.

6. *Thermisches.* — Die *spez. Wärme* ist größer als die des rhombischen Schwefels. — *Schmelzpunkt* 114.5°, Brodie. Die beim Schmelzen von rhombischem und monoklinem S entstehenden Fll. sind identisch. Smith u. Holmes (*Z. phys. Chem.* **42**, (1903) 469). Vgl. auch S. 370.

7. *Gegenseitige Beziehungen von α- und β-Schwefel.* — α-Schwefel geht in β-Schwefel über in der Nähe von dessen Schmp., Mitscherlich, beim Erhitzen auf 100 bis 114.5°, Brodie. — *Umwandlungspunkt* des α-Schwefels in β-Schwefel: 95.6°, Reicher; 97.6°, Gernez; 94.6°, Tammann (*Ann.* (*Wied.*) [2] **68**, (1899) 633). — Oberhalb einer bestimmten Temp. geht α-S in β-S über, während sich unterhalb derselben die entgegengesetzte Wandlung vollzieht. Diese Uebergangstempp. liegt unter gewöhnlichem Drucke bei 95.6° und steigt pro Atm. um 0.05°. Diese Aenderung, ihre Richtung und Größe entspricht den Prinzipien der Thermodynamik. Reicher (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 2, (1883) 246; *J. B.* **1883**, 287; *Z. Kristallogr.* 8, (1884) 593; *J. B.* **1884**, 227). — α-S kann durch Erhitzen allein, wenn er noch nicht geschmolzen ist, nicht in β-Schwefel übergehen; sondern nur bei Berührung mit einem Kristall des letzteren. — Die Umwandlung beginnt bei etwa 97.5°. Zwischen 97.5° und dem Schmp. befindet sich α-S im Zustande eines unbeständigen Gleichgewichtes, „Kristallinische Ueberhitzung" genannt. Gernez (*Compt. rend.* **98**, (1884) 810 u. 915; **100**, (1885) 1343; *Ber.* **17**, (1884) 248). — Der Umwandlungspunkt variiert je nach der Abstammung des α-Schwefels, Gernez, steigt mit wachsender Konz. an unlöslichem S und hängt von zahlreichen physikalischen Einflüssen ab. Duhem (*Z. phys. Chem.* **23**, (1897) 254; *C.-B.* **1897**, 1, 249). — Für höhere Drucke sind zur Umwandlung folgende Tempp. nötig:

Druck (korr.) =	123	391	638	873	1108	1350	864 kg
Temp. („) =	100.110	110.11	120.01	129.91	140.1	150.1	130.1°.

Für 1 Atm. Druck berechnet sich: 94.6°. Bei 151° und 1320 kg Druck liegt ein Tripelpunkt, in dem flüssiger S mit α- und β-Schwefel im Gleichgewicht ist. Tammann. Auf die Existenz dieses Punktes, der nach den damals bekannten $\frac{dT}{dp}$-Werten bei 131° und 400 Atm. liegen sollte, weist schon Roozeboom (*Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **6**, (1887) 315) hin.

Die *Umwandlungsdauer* wächst unter sonst gleichen Umständen mit den Tempp., auf die vorher der fl. S erhitzt war und bei der der α-Schwefel entsteht. Duhem (*Z. phys. Chem.* **23**, (1897) 254).

Oberhalb 95.6° ist β-S beständig, Reicher (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 2, (1884) 246; *J. B.* **1883**, 287); er befindet sich unterhalb 97.6° im Zustande „kristallinischer Ueberschmelzung". Mallard (*J. de Phys.* [2] **2**, 217).

Die Kristalle des β-Schwefels werden bei gewöhnlicher Temp. in einigen Tagen undurchsichtig, blaßgelb und spezifisch schwerer, indem sie innerlich in α-S übergehen und äußerlich noch Afterkristalle von β-S darstellen, die leiseste Erschütterung, schon das Anblasen, begünstigt diese Umwandlung; läßt man die Kristalle möglichst langsam und ruhig 24 Stunden lang erkalten, so sind sie jetzt haltbarer. Marchand u. Scheerer. — β-Schwefel der lange Zeit unterhalb des Umwandlungspunktes aufbewahrt worden ist, bildet eine neue Art von normalem S, dessen Umwandlungsgeschwindigkeit eine andere ist, als die, welche man unter sonst gleichen Bedingungen beobachtet, wenn man von normalem α-Schwefel ausgeht. Duhem (*Z. phys. Chem.* **23**, (1897) 250; *C.-B.* **1897**, 2, 249). — „Alter" β-Schwefel und frisch kristallisierter sind nach Threlfall, Brearley u. Allen (*Proc. R.-S.* **56**, (1894) 35; *J. B.* **1894**, 400) zwei verschiedene Modifikationen, da sich trotz des gleichen Schmp. die kristallographischen Eigenschaften geändert haben. Die Umwandlung in α-S beginnt mit der B. einzelner hellgelber, undurchsichtiger Punkte, die sich allmählich ausbreiten. Sind die Kristalle ganz undurchsichtig geworden, so ist ihr spez. Gew. von 1.982 auf 2.038 gestiegen. Bei diesem Uebergange in α-S bilden sich immer Risse im Innern. Erhitzt man umgekehrt Schwefel zwölf Stunden

lang auf 100 bis 110°, so sinkt sein spez. Gew. von 2.049 auf 1,985; dasselbe steigt aber nach mehreren Tagen in der gewöhnlichen Temp. wieder auf 2.048. — Läßt man S in welchen ein Thermometer taucht, erstarren und erschwert die Abkühlung des erstarrten S durch Umgebung mit Baumwolle, so bewirken schwache Schläge an den Becher ein Steigen des Thermometers um 1/4 bis 1° und wiederholte um 2 bis 3°, indem der durch Erschütterung beschleunigte Uebergang des β-S in α-S mit Wärmeentw. verknüpft ist. Ist einmal der S völlig undurchsichtig geworden, so bewirkt Erschütterung kein weiteres Ansteigen des Thermometers. Marchand u. Scheerer. — Die beim Abkühlen des geschmolzenen S zuerst gebildeten Kristalle verändern sich, wenn man von ihnen den noch fl. Teil sogleich abgießt, langsamer als die später in Masse gebildeten. Mitscherlich. Umgekehrt wandeln die aus Lösungen zuerst, bei höherer Temp., abgeschiedenen Kristalle sich sehr rasch um und bekommen eine durch Hervorragung von Pyramidenspitzen rauhe Oberfläche, während die später gebildeten um so langsamer trübe werden, je niedriger die Abscheidungstemp. war, und eine glatte Oberfläche behalten. Ch. Deville.

Die *Umwandlungsdauer* hängt von der Behandlung, welche der S zuvor erhalten hat, ab. — Sie ist unter sonst gleichen Umständen um so größer, je höher die Temp. war, auf die der flüssige S erhitzt wurde, und je länger man ihn bei dieser Temp. erhitzt hatte; sie ist um so kürzer, bei je höherer Temp. der S erstarrt ist, nimmt bis zu einem Grenzwerte ab mit der Zeit, welche der β-Schwefel bei der Temp. der Umwandlung gehalten worden ist, bevor man diese Zustandsänderung hervorrief. Gernez (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1343 und 1382); Duhem (*Z. phys. Chem.* **23**, (1897) 238). Sie wächst mit der Konz. des unl. Schwefels im löslichen. — Läßt man unter sonst konstanten Bedingungen den β-Schwefel eine unbegrenzt wachsende Zeit lang bei der Temp. seiner B. verbleiben, so ändert sich die nachherige Umwandlungsdauer desselben und strebt einem Grenzwerte zu, der von der Temp. der B. und der Temp. der Umwandlung abhängig ist, nicht aber von der Temp., auf welcher vorher die fl. Schwefelschmelze erhitzt wurde. Duhem.

Die Umwandlung wird beschleunigt durch Berührung mit α-S; mit CS_2 und anderen Lösungsmitteln; durch Zerstoßen, Mitscherlich (*Berl. Akad. Ber.* **1852**, 636). — Durch die chemisch wirksamen Strahlen des Spektrums, Brame (*Inst.* **1853**, 305; *J. B.* **1853**, 323). — Durch Erwärmen einer in Umwandlung begriffenen Masse von β-Schwefel, Brauns (*Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Aerzte* **1899**, II. 189; *C.-B.* **1900**, 2, 541). Die Umwandlung erfolgt bei niedriger Tempp. zwischen —36° und —15° in etwa 12 Tagen, zwischen —31° und —8° in etwa 10 Tagen, Ruys (*Rec. trav. chim. Pays-Bas.* 3, (1885) 1; *Ber.* **17**, (1884) 248); nach Reicher (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 2, (1884) 246; *J. B.* **1883**, 287) sind bei 40° nur 30 Min. erforderlich. — Der Umwandlungspunkt fällt mit wachsender Konz. an unl. Schwefel. Duhem. Einfluß des Druckes s. bei α-Schwefel.

Die Wärmeentwicklung bei der Umwandlung reicht hin, um dieselbe Menge Schwefel um 12.1° zu erwärmen, beträgt also (das spez. Gew. des S zu 0.188 angenommen) 2.27 Wärmeeinheiten. Mitscherlich (*Berl. Akad. Ber.* **1852**, 636; *J. B.* **1852**, 337); sie beträgt 0,64 Kal. Thomsen (*Therm. Unters.* **2**, 247). — Bei der Umwandlung von Kristallen des β-S in Fll., aus denen sie abgeschieden sind (Deville) und beim Absatz von Kristallen von α-S in CS_2-Lsg., die zuerst Kristalle von β-S lieferte (Debray) wird Wärme entwickelt. — Groth (*C.-B.* **1889**, 2, 931) schließt aus der Wärmeentw. beim Uebergang der Kristalle von β-S in solche von α-S, daß hierbei eine Verdichtung der Atome zu einem größeren Molekül gegenüber demjenigen, woraus die β-Modifikation bestand, vor sich geht.

Die (durch Schmelzen erhaltenen) Kristalle von β-S lassen beim Lösen in CS_2 eine äußere Hülle von unl. S zurück, der, gleich der geringen Menge unl. gewordenen Schwefels, die beim Verdunsten der Lösung sich abscheidet, wohl von anhängendem weichen S stammt. Ch. Deville.

β-S ist unterhalb des Umwandlungspunktes in Chlf., Ae. und Bzl. löslicher als α-S. Das Verhältnis der Löslichkeit ist bei konstanter Temp. konstant und unabhängig vom Lsg.-Mittel. J. Meyer *Habilit.-Schrift, Breslau* **1903**; *C.-B.* **1903**, 2, 480).

III. *Monokliner, monosymmetrischer Schwefel; β-Schwefel* (Muthmann's *III. Modifikation*). — Entdeckt von Gernez, der ihn „soufre nacré" nannte (*Compt. rend.* **97**, (1883) 1477; **88**, (1884) 144; **100**, (1885) 1584; *Ber.* **17**, (1884); R. 41; **18**, (1885) R. 492; *J. B.* **1884**, 334). 1. *Bildung.* — Entsteht bei der Abscheidung des Schwefels auf chemischem Wege, am besten bei langsamer Diffusion wäßriger Lsgg. von $Na_2S_2O_3$ und $KHSO_4$ in wohlausgebildeten, perlmutterglänzenden, schwach gelblich-weißen Kristallen.

Scheidet sich auch aus überschmolzem S durch schwache partielle Abkühlung oder gelindes Reiben mit einem Platindraht aus. GERNEZ (*Compt. rend.* **97**, (1883) 1477; *Ber.* **17**, (1884) R. 41). — Durch Zers. von Wasserstoffsupersulfid durch A., Ae., Aethylacetat u. a., sowie durch Fällen einer Lsg. von S in CS_2 durch Aether. SABATIER (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1346). — MAQUENNE (*Bull. Soc.* (*Paris*) **41**, (1884) 238; *Compt. rend.* **100**, (1885) 1499) hält die auf gleiche Weise erhaltenen Kristallblättchen für gewöhnliche Kristalle von α-Schwefel, die aus der normalen Pyramide durch Verlängerung nach einer Richtung hervorgegangen sind. — Bildet sich ferner aus heißgesättigten Lsgg., bei Fällung kaltgesättigter Lsgg. BRUHNS u. MUTHMANN (*Z. Kristallogr.* **17**, (1890) 338). — PAYEN (*Compt. rend.* **34**, (1852) 456 und 508) erhielt zuerst aus heißgesättigten Lsgg. von S in A., Terpentinöl, Bzl. oder Olivenöl lange spitze Prismen, Blättchen oder Pyramiden. Die ersteren repräsentierten wahrscheinlich die zweite, die Blättchen unzweifelhaft die dritte Modifikation; ebenso die von ST. CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **34**, (1852) 534 und 561) bei Anwendung von Chlf., A., Ae. und Bzl. als Lösungsmittel beobachteten „zu Blättchen verkürzten Prismen,“ die sich bei langsamem Erkalten zwischen 80° und 75° bilden, während sich nach DEVILLE bei weiterem Abkühlen bis zu 23° bis 24° neben diesen in immer wachsendem Verhältnis auch Kristalle von α-Schwefel, unterhalb 22° nur Kristalle von α-Schwefel absetzen. MUTHMANN. Derselbe erhielt beim Erhitzen von S in Bzl. in einem zugeschmolzenen Rohre auf 140° nur Kristalle der dritten Modifikation. —

DEBRAY (*Compt. rend.* **46**, (1858) 576) erhielt prismatische Kristalle durch schnelles Abkühlen einer heißgesättigten Lsg. in CS_2 im zugeschmolzenen Rohre; nach GERNEZ (*Compt. rend.* **98**, (1884) 144; *Z. Kristallogr.* **11**, (1886) 189) entstehen auf diese Weise aus CS_2, Bzl. und Toluol Kristalle der dritten Modifikation.

Aus einer heißgesättigten Lsg. in Terpentinöl scheiden sich bei langsamem Erkalten Kristalle von α-Schwefel, bei raschem dagegen solche von β-Schwefel (MUTHMANN's II. Modifikation) aus. Bei längerem Erhitzen von Schwefelblumen mit einer zur Lsg. ungenügenden Menge Terpentinöl in sd. gesättigter Kochsalzlsg. wandeln sie sich allmählich ganz in β-Schwefel um. ROYER (*Compt. rend.* **48**, (1859) 845). — Es entstehen nur monokline Kristalle, wenn man mehr S anwendet, als das Terpentinöl bei Siedetemp. (150°) zu lösen vermag; zuweilen entstehen hierbei auch Kristalle der dritten Modifikation, besonders wenn man einen Tropfen der bei 150° gesättigten Lsg. auf einen Objektträger bringt und schnell abkühlt. MUTHMANN. Aehnliches beobachtete LEHMANN (*Z. Kristallogr.* **1**, (1877) 128).

Die von DES CHAMPS D'AVALLON (*Compt. rend.* **58**, (1864) 54) und BLOXAM (*Chem. N.* **53**, (1886) 181) aus Lsgg. des Schwefels in heißem A. erhaltenen „prismatischen“ Kristalle gehören zweifellos der dritten Modifikation an. Ebenso die von WETHERILL (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **40**, (1865) 330) und BARILARI (*Gaz. chim.* **1878**, 178; *Z. Kristallogr.* **3**, (1878) 435) bei Zers. einer alkoh. Lsg. von Ammoniumpolysulfid durch Einfluß der atmosphärischen Luft erhaltenen, von diesen als Kristalle der zweiten Modifikation angesehenen Prismen. BRUHNS u. MUTHMANN. MUTHMANN beobachtete hierbei einmal das Entstehen aller vier Modifikationen nebeneinander.

Die durch Fällen von Calciumpolysulfidlsg. mit HCl von SPICA (*Atti R. Istit. di scienzi lettere ed arti. Venezia* [6] **2**, (1884) 1149; *Z. Kristallogr.* **11**, (1886) 409) erhaltenen Kristalle stellen die dritte Modifikation dar. Der „in CS_2 l. amorphe S“, welchen BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **50**, (1857) 376) durch Zers. von Alkalithiosulfaten mit HCl erhalten haben will, bestand vielleicht aus einem Aggregat sehr kleiner Kriställchen der dritten Modifikation. — Diese bildet sich auch bei langsamer Zers. von S_2Cl_2 oder S_2Br_2 an feuchter

Luft nach CLOËZ (*Compt. rend.* **46**, (1858) 485). — Bei Berührung mit fl. S_2Cl_2 tritt Umwandlung in die α-Modifikation des Schwefels ein. Bessere Resultate werden erhalten, wenn man ein Becherglas mit S_2Cl_2 und ein anderes mit CH_3OH unter einer Glocke an einem warmen Orte stehen läßt. MUTHMANN. — Durch Verdampfen kleiner Mengen reinen Schwefels auf einem mit Deckglas versehenen Uhrglase, schlagen sich am Deckglase winzige Tröpfchen nieder, die Stunden, Wochen und Monate lang im überschmolzenen Zustande verharren und in W. und Glycerin l. sind; nach einigen Tagen bilden sich einzelne Täfelchen, BÜTSCHLI (*Unters. über Strukturen, Leipzig, bei* ENGELMANN 1898; *Z. Kristallogr.* **30**, (1899) 605). Sie gehören nach SALOMON (*Z. Kristallogr.* **30**, (1899) 605) der dritten, von BRUHNS u. MUTHMANN untersuchten Modifikation an.

2. *Eigenschaften.* — Hellgelbe, fast farblose Blättchen mit Perlmutterglanz, der an den aus Lsg. erhaltenen Kristallen nicht so stark hervortritt als an den aus Schmelzfluß entstandenen. Monoklin; a : b : c = 1.06094 : 1 : 0.70944; $\beta = 88^0 13'$. Beobachtete Formen: b {010}, m {210}, o {111}, ω $\{\bar{1}11\}$, q {012}. Täfelchen nach der Symmetrieebene, meist nach der c-Achse verlängert, an den Kristallen aus A. tritt als Endfläche manchmal nur q, manchmal nur o, meist jedoch eine Kombination beider Formen auf, aus alkoh. $(NH_4)_2S$ werden Kristalle erhalten, die q und ω ungefähr gleich stark entwickelt zeigten. Selten und ganz schmal tritt a {100} auf.

	Berechnet.	Gemessen MUTHMANN	Gemessen BRUHNS
m : m = $\{210\}:\{2\bar{1}0\}$ =	—	*55°52′	56°4′
q : q = $\{012\}:\{0\bar{1}2\}$ =	39°3′	39°6′	40°24′
o : o = $\{111\}:\{1\bar{1}1\}$ =	60°19′	—	60°0′
ω : ω = $\{\bar{1}11\}:\{\bar{1}\bar{1}1\}$ =	61°46′	61°46′	—
o : ω = $\{111\}:\{\bar{1}11\}$ =	57°12′	—	—
m : q = $\{210\}:\{012\}$ =	—	*79°29′	78°55′
m : o = $\{210\}:\{111\}$ =	47°40′	—	47°14′
o : q = $\{111\}:\{012\}$ =	31°50′	—	31°41′
m : q = $\{2\bar{1}0\}:\{012\}$ =	—	*97°30′	97°10′
q : ω = $\{012\}:\{\bar{1}11\}$ =	32°54′	32°53′	—
ω : m = $\{\bar{1}11\}:\{\bar{2}10\}$ =	49°36′	49°83½′	—
ω : q = $\{\bar{1}11\}:\{0\bar{1}2\}$ =	60°14′	59°58′	—
m : ω = $\{\bar{2}\bar{1}0\}:\{\bar{1}11\}$ =	80°29′	80°25′	—
a : q = $\{100\}:\{012\}$ =	88°19′	—	—

ob : mb = 124°45′; ob : qb = 146°43′; qb : mb = 88°16′. SALOMON (*Z. Kristallogr.* **30**, (1899) 605).

Auslöschungsrichtung auf der Symmetrieebene geht der Längsrichtung parallel.

Wandelt sich unter Beibehaltung der äußeren Gestalt bald in α-S um. GERNEZ; MUTHMANN. Hält sich ½ Jahr unverändert; die B. der Kristalle wird durch Licht scheinbar beschleunigt. Infolge starker Doppelbrechung zeigen die sehr dünnen Täfelchen oft Interferenzfarben erster Ordnung; zum Teil deutlicher Pleochroismus. SALOMON.

Schmp. 113.5°. Bildet mit Se Mischkristalle mit 35 % bis 66 % Se-Gehalt, ohne daß ihr eine Se-Modifikation entspricht. MUTHMANN.

Ueber die dritte Modifikation vgl. ferner bei amorphem Schwefel, S. 349.

IV. *Monokliner, monosymmetrischer Schwefel, β-Schwefel;* (MUTHMANN's *IV. Modifikation.* — Bildet sich bei Temperaturen unter 14° zuweilen neben der dritten Modifikation; am schönsten aus mit S gesättigtem alkohol. $(NH_4)_2S$, das mit der vierfachen Menge A. verdünnt, in einem hohen, mit Uhrglase bedeckten Zylinder der Einw. der Luft bei etwa 5° ausgesetzt wurde.

Aeußerst unbeständige, optisch zweiachsige, höchstwahrscheinlich monosymmetrische Kristalle mit sehr schwacher Doppelbrechung. Wegen ihrer außerordentlichen Labilität nicht näher untersucht.

V. FRIEDEL's *trikliner Schwefel.* — Derselbe wurde bei Gelegenheit

einer Dampfdichtebestimmung nach V. MEYER in dem oberen Teile eines Schwefelbades in Form sehr unbeständiger, sich rasch in α-S umwandelnder Kristalle erhalten. FRIEDEL (*Bull. Soc.* (*Paris*) **32**, (1879) 114).

VI. ENGEL's *rhomboedrische Modifikation des Schwefels.* — Entsteht, wenn man gleiche Vol. bei 25° bis 30° gesättigter, 10° warmer HCl- und bei gewöhnlicher Temp. gesättigter $Na_2S_2O_3$-Lsgg. vermischt, die Lsg. von ausgefälltem NaCl abfiltriert, mit $CHCl_3$ ausschüttelt, ehe Ausscheidung eintritt und die Lösung verdunsten läßt. Es scheiden sich orangegelbe Kristalle aus, die zunächst durchsichtig sind, sich aber nach drei bis vier Stunden verändern, an Vol. zunehmen und in die *unl. γ-Form* (vgl. S. 351) übergehen. Sie schmelzen unter 100° und verwandeln sich dabei in den weichen, aus Hyposulfiten gewinnbaren, in CS_2 teilweise l. Schwefel (vgl. weiter unten). D. 2.135. ENGEL (*Compt. rend.* **112**, (1891) 866; *Ber.* **24**, (1891) R. 551). — Kristallsystem rhomboedrisch; gewöhnlich kleine Prismen, die bald parallel einer Kante verlängert sind, bald mit drei gleichen Kanten ein rhomboedrisches Aussehen besitzen. Normalenwinkel 40°50'; optisch einachsig, und zwar negativ. Entspricht der von MUTHMANN aufgefundenen rhomboedrischen Form des metallischen Se und dem rhomboedrischen Tellur. FRIEDEL (*Compt rend.* **112**, (1891) 834, 866).

B. *Amorpher Schwefel.* — *Uebersicht:* B I. 1. *Weicher in CS_2 löslicher Schwefel,* S. 349. — 2. *Weicher in CS_2 löslicher Schwefel, aber durch wiederholtes Abdampfen und Lösen darin unlöslich werdender Schwefel,* S. 350. — 3. *In CS_2 unlöslicher Schwefel, γ-Schwefel.* — a) Durch Licht aus einer Lösung von S in CS_2, S. 351. — b) Durch Erhitzen, S. 352. — c) Durch Kondensation von Schwefeldämpfen, S. 353. — d) Zersetzung der Halogenverbindungen des Schwefels, S. 354. — e) Aus Sauerstoffverbindungen abgeschiedener Schwefel, S. 354. — f) Durch Oxydation aus seinen Verbindungen abgeschiedener Schwefel, S. 356. — g) Durch Einwirkungen von HNO_3, SO_2, Cl, Br, J auf geschmolzenen S gewonnen, S. 356. — B II. *Allgemeine Eigenschaften des amorphen Schwefels,* S. 357.

B I. *Spezielle Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen.* 1. *Weicher, in Schwefelkohlenstoff löslicher Schwefel.* — Der aus Alkali- und Erdalkalipolysulfiden durch HCl oder H_2SO_4 ausgeschiedene und der bei freiwilliger Zers. von Wasserstoffsupersulfid und langsamer Oxydation von Schwefelwasserstoffwasser an der Luft sich ausscheidende Schwefel. Beim Eingießen der Alkalipolysulfidlsg. in überschüssige Säure bildet sich Wasserstoffsupersulfid, beim Zusatz von Säure zu ersterer Lsg. weicher Schwefel. Sind die Alkalipolysulfide nicht bei völligem Abschluß der Luft bereitet worden, so enthalten sie Thiosulfate und liefern infolge davon etwas unl. S, der sich dem sofort abgeschiedenen beimischt oder, bei B. von Wassersupersulfid, nach zuvoriger Lsg. in diesem, mit dem bei dessen Zers. sich ausscheidenden S ausfällt. — Bei Zers. von Alkalipolysulfiden oder H_2S durch oxydierende Agentien, wie HNO_3, $FeCl_3$ usw. bildet sich ebenfalls ganz oder teilweise unl. S, s. unten. Der aus reinen wss. Alkalipolysulfiden abgeschiedene S ist weich, vollkommen l. in CS_2 und kristallisiert aus der Lsg. in rhombischen Pyramiden. BERTHELOT. Diese von BERTHELOT als besondere Modifikation betrachtete Art ist vom α-Schwefel nicht wesentlich verschieden, PETERSEN (*Z. phys. Chem.* 8, (1891) 608). Sie bestand vielleicht aus einem Aggregat sehr kleiner Kriställchen der dritten Modifikation. MUTHMANN (*Z. Kristallogr.* **17**, (1890) 342).

Als eine besondere Modifikation betrachtet BERTHELOT (*Compt. rend.* **70**, (1870) 941) noch den aus unl. S durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser in niederer Temp. erhaltenen l. S. Unmittelbar nach der Umwandlung zeigt derselbe unter dem Mikroskop noch die Bläschenform des unl. Schwefels; nach einigen Stunden beginnt er kristallinische Punkte zu zeigen; nach mehreren Wochen ist er in der ganzen M. kristallinisch geworden. Bei seiner B. findet eine geringe Wärmeentw. statt, die bei Beschleunigung des Vorganges durch Zusatz von A. zum Schwefelwasserstoffwasser meßbar wird und 2.7 Wärmeeinheiten für 1 g beträgt. Er unter-

scheidet sich vom α-Schwefel dadurch, daß er bei der Lsg. in CS_2 15.4 Wärmeeinheiten für 1 g absorbiert, letzterer dagegen nur 12.8 W.-E.

Aus der Lsg. wird immer nur α-Schwefel erhalten. Es ist daher anzunehmen, daß sie α-Schwefel enthält und daß der Ueberschuß der Wärmeabsorption bei Lsg. des amorphen Schwefels durch Umwandlung desselben in α-Schwefel bedingt ist. Da dieser Ueberschuß der Wärmeentw. bei B. des amorphen l. Schwefels gleich ist, so findet bei Ueberführung von unl. S in α-Schwefel weder Wärmeentw. noch -absorption statt. BERTHELOT.

Schwefelmilch, Lac sulphuris. — Der aus wäßrigen Alkalipolysulfiden in der Kälte ausgeschiedene Schwefel. — Man bereitet eine der folgenden Lsgg.: a) Schwefelleber in W. — b) Die Lösung a, durch Kochen mit S völlig gesättigt. BUCHHOLZ. — c) Kaliumsulfat durch Glühen mit Kohle reduziert, in W. gelöst, in der Siedehitze mit S gesättigt. BUCHHOLZ. — d) Kalilauge mit S bis zur Sättigung gekocht. — e) 1 T. Kalk mit 3 T. W. gelöscht, und mit 2 T. S und 13 T. W. gekocht. — Eine dieser Flüssigkeiten, einige Tage hingestellt, filtriert und hinreichend mit W. verdünnt, wird durch verdünnte H_2SO_4, HCl oder $CH_3.CO_2H$ gefällt. Bei e) werden nur die beiden letzteren verwendet. Man fügt die Säure unter Umrühren in kleinen Anteilen zu der Lösung, so daß diese nicht ganz zersetzt wird, sammelt den Nd. sogleich auf dem Filter, und wäscht ihn aus. Das geschieht deswegen, weil die Lösungen, besonders d und e, auch Thiosulfat enthalten, aus welchem bei Uebersättigung mit der Säure und längerem Stehen des Gemisches gelber S gefällt wird, der sich der Schwefelmilch beimengt. Vgl. WACKENRODER (*Br. Arch.* 26, 180).

Weißes Pulver, gewöhnlich mit einem Stich ins Graue, nicht ins Gelbe, zwischen den Fingern knirschend, von höchst geringem Geruch und Geschmack. — Nur das aus K_2S dargestellte ist infolge eines aus der Pottasche stammenden Gehaltes an CuS grauweiß. Aus CaS dargestellte, so wie überhaupt jede völlig reine Schwefelmilch ist rein gelblich. OTTO (*Lehrb. d. Chem. Braunschweig* 1863, 2, 1, 627).

Daß die Schwefelmilch kein Hydrat des S ist, wie THOMSON angab, zeigten BUCHHOLZ (*Taschenb.* **1808**, 135) und BISCHOF (*Schw.* **43**, 392). Sie entwickelt nach völligem Austrocknen beim Erhitzen kein W., aber etwas H_2S, und schmilzt zu gewöhnlichem S zusammen. BERZELIUS (*Lehrb.* **1**, 213). Da diese Entw. von H_2S konstant ist, und sich durch Waschen mit W. nicht entziehen läßt, und da die Schwefelmilch immer aus Flüssigkeiten niederfällt, welche H_2S enthalten, so hält sie H. ROSE (*Pogg.* **47**, (1850) 166) für S, dem H_2S oder vielmehr Wasserstoffpersulfid anhängt. — Nach OSANN (*Kastn. Arch.* **4**, 344) hält sie auch 4 % Kohle, natürlich nur als Beimengung. — Schwefelmilch enthält auf 100 g ca. 0.15 g $H_2S_2O_3$. RÖSSLER (*Arch. Pharm.* [3] **25**, 845; *Ber.* **21**, (1888) 136). — Sie enthält neben dem gewöhnlichen, in CS_2 l. Schwefel verschiedene Arten des amorphen und in CS_2 unl. S, sowie andere Schwefelverbindungen, z. B. Wasserstoffsupersulfide, die bei der Darst. entstehen und beim Waschen der Schwefelmilch allmählich in S und H_2S übergehen. PRUNIER (*C.-B.* **1896**, 1, 279).

Weicher S zeigt inbezug auf den Erstarrungspunkt ein Verhalten, das zwischen dem des unl. und des α-Schwefels liegt. GERNEZ (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1153). Vgl. S. 369.

2. *Weicher, in Schwefelkohlenstoff löslicher, aber durch wiederholtes Lösen und Abdampfen darin unlöslich werdender Schwefel.* — Die Existenz dieser Form als wirkliche Modifikation ist zweifelhaft; es scheint vielmehr ein Gemenge des weichen, in CS_2 löslichen Schwefels und des unl. γ-Schwefels (vgl. S. 351) vorzuliegen.

α) *Bildung.* — Aeltere Angaben: Bildet sich neben weichem oder festem unl. S. bei stärkerem Erhitzen des Schwefels, bei Einwirkung von Br und Cl auf S, von Cl auf Wasserstoffpolysulfid, bei Abscheidung von S aus den J-, Br- und Cl-Verbindungen und besonders aus den Säuren des Schwefels, und wahrscheinlich in allen Fällen, wo weicher unl. S gebildet wird; s. S. 351. — 1. Bei Behandlung der durch starkes Erhitzen und rasches Abkühlen von S erhaltenen weichen, aus unl., γ-Schwefel (S. 351), weichem l. Schwefel (S. 351) und α-Schwefel bestehenden Masse mit CS_2 lösen sich die beiden letzteren Modifikationen; es bleibt, nachdem durch Abdampfen der α-Schwefel auskristallisiert ist, eine zähe fadenziehende Masse, die nach freiwilligem Verdunsten des noch darin enthaltenen CS_2 zu „*krümligem*" Schwefel erhärtet, welcher selbst in siedendem Schwefelkohlenstoff unl. ist und sich durch denselben von beigemengtem α-Schwefel befreien läßt. Unmittelbar nach dem Erkalten enthält der schnell gekühlte weiche S mehr (bis zu 5.32 %) löslichen weichen Schwefel, als nachdem er durch längeres Liegen erhärtet ist. MAGNUS u. WEBER (*Pogg.* **99**, (1856) 145; *J. B.* **1856**, 289). — 2. Der aus $Na_2S_2O_3$ durch Säuren

oder aus anderen O-, J-, Br-, Cl-Verbindungen des S unter geeigneten Bedingungen (s. bei unl. Schwefel, S. 354) abgeschiedene S gibt an CS_2 fast nur weichen, beim Abdampfen (jedoch oft erst nach häufiger Wiederholung des Lösens und Abdampfens) unl. werdenden S ab. BERTHELOT (*Compt. rend.* **44**, (1857) 563). — WEBER (*Pogg. Ann.* **141**, (1870) 432) nennt den beim Vermischen einer Lsg. von 1 T. $Na_2S_2O_3$ in 2 bis 3 T. W. bei 10° mit HCl sich ausscheidenden S, der, durch Leinwand gepreßt, Farbe und Konsistenz des Eigelbes, spiegelglänzende Oberfläche und das spez. Gew. 1.920 bis 1.927 hat, „*dünnflüssigen*" Schwefel. Er erstarrt in 24 Stunden und ist mit Ausnahme einer kleinen Menge (des *krümligen* Schwefels, MAGNUS) ganz l. in CS_2. Er enthält 0.16 bis 0.17 % Wasserstoffsupersulfid, was auf seine Beschaffenheit von Einfluß zu sein scheint, da kleine Mengen Chlorschwefel, Br, J dieselbe Wrkg. ausüben. — 3. Leitet man trockenes Cl in eine gesättigte Lsg. von Wasserstoffpersulfid in CS_2, so löst sich viel weicher Schwefel. SELMI u. MISSAGHI (*Cimento* **2**, (1855) 381; *J. B.* **1855**, 302).

β) *Eigenschaften.* — Der weiche S ist rein gelb, ölig oder zäh. Der durch Erhitzen bereitete ist nur dann rein gelb, wenn der dazu verwandte S absolut frei war von organischer Substanz und nicht mehr als einmal auf 300° erhitzt wurde, sonst mehr oder weniger rötlich. MAGNUS u. WEBER. Er erhärtet mit der Zeit von selbst, rasch beim Kneten mit einem Glasstabe und ist dann größtenteils unl., enthält aber, wahrscheinlich infolge der bei der Umwandlung auftretenden Wärmeentw., auch etwas lösl. α-Schwefel. BERTHELOT. — Erhärtet sofort beim Eintauchen in Terpentinöl. SELMI u. MISSAGHI. — Leichter l. in CS_2 als rhombischer Schwefel. CH. DEVILLE (*Pharm. Centralhall.* **1848**, 200); MAGNUS u. WEBER. Die von den ausgeschiedenen Kristallen rhombischen Schwefels abgegossene Lsg. enthielt in 100 Teilen 74 T. weichen Schwefel (aus SO_2 und H_2S bereitet). — Reiner weicher S ist in jedem Verhältnis mit CS_2 mischbar. In der Lsg. geht er allmählich in rhombischen S über. SELMI u. MISSAGHI.

3. *In Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel*; *γ-Schwefel.* — Bildet sich nie rein, sondern stets gemengt mit amorphem lösl., durch CS_2 extrahierbarem S neben der zweiten Modifikation unter den bei derselben angegebenen Bedingungen (vgl. S. 350) und ferner bei Einw. konz. Sonnenlichtes auf eine Lsg. von γ-Schwefel in CS_2; von J, HNO_3 oder SO_2 auf S in der Hitze; bei der Verdichtung von Schwefeldampf durch W., Wasserdampf oder Luft; bei rascher unvollständiger Verbrennung von H_2S oder CS_2; bei der Zers. von H_2S durch Oxalsäure in der Wärme, durch rauchende HNO_3, SO_2, Ferrisalze, Chromsäure und andere oxydierende Agentien. — Wenn S bei Gegenwart von SO_2 aus einer Lsg. abgeschieden oder aus der Dampfform verdichtet wird, so geht er immer teilweise in die unl. Modifikation über, während er völlig l. und kristallisierbar ist, wenn die Abscheidung bei Ggw. von H_2S erfolgt. BERTHELOT.

a) *Durch Einwirkung des Lichts.* — α) Das durch eine Linse konzentrierte Sonnenlicht erzeugt in einer konz. Lsg. von S in CS_2 an seiner Eintrittsstelle einen gelben Fleck von γ-Schwefel, welcher rasch an Dicke zunimmt, während in seiner Nachbarschaft und auf dem ganzen Wege des Strahlenbündels die Fl. durch äußerst feine ausgeschiedene Teile des γ-Schwefels sich trübt. Das austretende Licht wird dabei immer schwächer und zeigt völlige Absorption aller ultravioletten Strahlen und des brechbareren Teils des sichtbaren Spektrums bis zur Linie G, während das Spektrum von G bis A gänzlich unverändert bleibt. LALLEMAND (*Compt. rend.* **70**, (1870) 182). — Elektrisches Licht wirkt in gleicher Weise. Ggw. von H_2S in der Lsg. verhindert die Umwandlung. BERTHELOT. — Da die Umwandlung des α-Schwefels in γ-Schwefel, welche in höherer Temp. scheinbar unter Wärmeabsorption stattfindet, bei gewöhnlicher Temp. weder von Wärmeabsorption, noch von Wärmeentw. begleitet ist (Vgl. S. 345 u. ff.), so muß bei der Umwandlung des in CS_2 gelösten Schwefels durch das Licht die ganze Lösungswärme desselben (12.3 Wärmeeinheiten für ein Gramm) entwickelt werden. Das Licht verrichtet also bei

der Umwandlung keine Arbeit, sondern leitet nur, wie in den meisten Fällen [?], wo es wirksam ist, den Prozeß ein. BERTHELOT (*Compt. rend.* **70**, (1870) 941). — *β)* Läßt man unterhalb 130° geschmolzenen S im Sonnenlichte erstarren, so ist seine Oberfläche mit einem unl. Häutchen bedeckt; beim Erkalten im Schatten findet dies nicht statt. Auch hier erfolgt die Umwandlung unter [übrigens nicht durch einen Versuch nachgewiesener] Wärmeentw. — Fester S verändert sich im Sonnenlichte nicht. BERTHELOT.

b) *Durch Erhitzen unlöslich gewordener Schwefel.* — Wird bei hoher Temperatur dünnflüssig gewordener Schwefel in möglichst kaltes Wasser gegossen, so bildet er eine weiche, elastische M., welche erst nach mehreren Tagen erhärtet (vgl. S. 364). Beim Ausziehen derselben mit CS_2 bleibt γ-Schwefel zurück. DEVILLE (*Compt. rend.* **26**, (1848) 117). Man betrachtete früher die weiche Masse als eine bestimmte Modifikation des Schwefels und bezeichnete sie als *weichen, amorphen Schwefel, Gammaschwefel.* In völlig reinem Zustande ist sie zitronengelb, im durchfallenden Lichte in dünner Schicht grünlichgelb. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* **67**, (1856) 639; *J. B.* **1856**, 288). — Gießt man stark erhitzten geschmolzenen S in eine Mischung von festem CO_2 und Ae, so erhält man die feste Form des zähen S, eine harte, durchsichtige Masse, die bei gewöhnlicher Temp. wieder weich und elastisch wird. BRODIE (*Proc. R. S.* **7**, (1854) 24; *J. B.* **1854**, 305).

Spez. Gew. des zähen [etwa 1/3 γ-Schwefel enthaltenden] Schwefels = 1.957 bis 1.961, MARCHAND u. SCHEERER (*J. prakt. Chem.* **24**, (1841) 129); 1.919 bis 1.928, CH. DEVILLE (*Compt. rend.* **25**, (1847) 857); 1.91 bis 1.93, (*Pogg.* **127**, (1866) 404; *J. B.* **1866**, 118); 1.91, RATHKE (*Ann. Pharm.* **152**, M. MÜLLER (1869) 185). OSANN fand 2.027. 1.849 bei 40 bis 50°, TOEPLER (*Ann.* (*Wied.*) [2] **47**, (1892) 169; *J. B.* **1892**, 152). — Derselbe fand das *spez. Vol.*, bezogen auf das Vol. des flüssigen Schwefels bei 120° = 1,

bei	+30	40	60	120	140	160	180	200°
zu	0.963	0.974	0.979	0.995	1.001	1.007	1.014	1.021

und den *Ausdehnungskoeffizienten* bei 30° zu 0.0003 bis 0.0004.

Ueber die *Bildung* des γ-Schwefels beim Erhitzen, ihre Abhängigkeit von der Temp., Erhitzungsdauer u. a., und über den Zustand der Viskosität liegen sehr widersprechende Angaben vor. Neuere Forschungen, insbesondere von SMITH u. HOLMES (*Ber.* **35**, (1902) 2992; *Z. phys. Chem.* **42**, (1903) 469; **52**, (1905) 602; *J. Americ. Chem. Soc.* **27**, (1905) 797; *C.-B.* **1905**, 2, 601). Näheres hierüber s. S. 364 u. ff.

Der beim Ausziehen des sog. zähen Schwefels mit CS_2 zurückbleibende unl. S ist ein sehr lockeres und leichtes Pulver, aus kleinen Säckchen bestehend, deren Inneres durch Lösen entfernt ist. CH. DEVILLE. Er bildet die wenigst stabile Modifikation des unl. Schwefels; läßt sich zwar mehrere Jahre ohne vollständige Umwandlung aufbewahren, enthält aber schon nach einem Jahre viel (nach CH. DEVILLE nach mehreren Jahren nur wenig) lösl. Schwefel. BERTHELOT. Schmilzt erst bedeutend über 120°, wird aber schon bei niedrigerer Temp. umgewandelt. BRODIE. — Durch wenige Minuten langes Kochen oder dreitägiges Digerieren in der Kälte mit A. wird er in seiner ganzen M. bis auf einen geringen, dem unl. S der Schwefelblumen entsprechenden Anteil in lösl. Schwefel umgewandelt; ähnlich wirkt kochender Ae. Bloßes Befeuchten mit Natriumsulfidlsg. bewirkt in wenigen Minuten, Digerieren mit Schwefelwasserstoffwasser in drei Tagen, bei Zusatz von A., welcher bessere Benetzung bewirkt, schon in 30 bis 40 Minuten vollständige Umwandlung; Digerieren mit wss. $Ba(OH)_2$, BaO_2, Na_2CO_3 und $Na_2S_2O_3$ oder Wasserstoffpersulfid bewirkt teilweise Umwandlung in lösl. kristallisierbaren Schwefel. Berührung mit wss. SO_2 und teilweise auch mit H_2SO_4 oder HCl wandelt ihn dagegen

in die stabilere Modifikation des unl. Schwefels der Schwefelblumen um. Berthelot.

Beim Uebergang von γ-S in α-S werden 0.91 Kal. entwickelt. Petersen (*Z. phys. Chem.* 8, (1891) 601).

Der in flüssigem lösl. Schwefel gelöste amorphe S ist mit dem flüssigen lösl. isomer und im chemischen Gleichgewicht. Sein Mol.-Gew. ist S_8. Smith u. Holmes (*Z. phys. Chem.* **42**, (1903) 469).

c) *Durch Kondensation von Schwefeldämpfen in Schwefelkohlenstoff unl. gewordener S.* α) *Kondensation durch Luft.* (*Unlöslicher Schwefel der Schwefelblumen*). — Man erschöpft die Schwefelblumen mit sd. CS_2 und wäscht mit absol. Alkohol. Ch. Deville. — Man erhitzt nach dem Ausziehen mit CS_2 den Rückstand mit absol. A., um einen darin enthaltenen Anteil weniger stabilen unl. Schwefels löslich zu machen und behandelt ihn nochmals mit Schwefelkohlenstoff. Berthelot (*Compt. rend.* **44**, (1857) 318 u. 378) — Zitronengelb, zeigt oft Bläschenform. Stabiler als durch Erhitzen unl. gewordener S, wahrscheinlich infolge der Einw. des bei der Verdunstung des Schwefeldampfs in der Luft anwesenden SO_2, jedoch nicht so stabil wie der aus Chlorschwefel abgeschiedene Schwefel. Berthelot. — Beginnt bei mehrjähriger Aufbewahrung in CS_2 sich umzuwandeln und zu lösen. Ch. Deville. — Wird durch viertelstündiges Kochen mit A. nicht merklich, aber durch dreitägige Berührung damit in der Kälte größtenteils, durch dreitägige, oder, bei gleichzeitigem Zusatz von A., durch $^1/_2$- bis $^3/_4$-stündige Digestion mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig in l. S umgewandelt. Berthelot.

Nach Spring (*Bull. Acad. Belg.* **2**, 83) geht der unl. Teil der Schwefelblumen bei 8000 Atm. Druck und 13° teilweise in α-Schwefel über und besitzt

bei	0°	40°	80°	100°
das spez. Gew.	1.9556	1.9041	1.9559	1.9643

β) *Kondensation durch Wasserdampf oder Wasser.* — 1. Bei Kondensation von S-Dampf durch Wasserdampf entsteht weicher Schwefel. Selmi (*J. Pharm.* [3] **21**, (1852) 418; *J. B.* **1852**, 338). — 2. Beim Einleiten von Schwefeldampf, der in einer Kohlendioxydatmosphäre entwickelt ist, in W. entsteht weicher, undurchsichtiger, gelber S, vom spez. Gew. 1.87, daher als besondere Modifikation zu betrachten. Leitet man den Dampf mittels eines Salzsäurestromes in W., so erhält man weichen durch Kneten nicht hart werdenden, fast ganz unl. S von 1.82 spez. Gew., der aber etwas W. und HCl enthält, die sich durch Pressen oder im Vakuum nicht ganz entfernen lassen. W. Müller (*Pogg.* **127**, (1866) 404; *J. B.* **1866**, 118. — *Pogg.* **133**, (1868) 347; *J. B.* **1868**, 151). — Der durch W. verdichtete S ist nichts anderes, als S in Bläschenform, wie er auch bei rascher Verdichtung in der Luft auftritt. Erscheint unter dem Mikroskop als weiche, durchsichtige, runde oder länglich aneinander gereihte Kügelchen von etwa 0.02 mm Durchmesser, die nach etwa zehn Stunden ihre Durchsichtigkeit verlieren, brüchig werden, und dann 28.7 % unl. S enthalten, wie die Schwefelblumen. Sestini (*Bull. soc. chim.* [2] 7, (1867) 195; *J. B.* **1867**, 149). — Der in W. und der bei Ggw. von Schwefeldioxyd in der Luft verdichtete S erscheinen nur im weichen Zustande identisch, enthalten aber nach dem Erhärten verschiedenartigen unlöslichen Schwefel. Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] 7, (1867) 197; *J. B.* **1867**, 149). — Beim Kochen von Schwefelblumen mit W. scheidet sich in der Vorlage zuerst amorpher, in CS_2 unl. S aus, der in Berührung mit den heißen Wasserdämpfen kristallinisches Aussehen annimmt. Cross u. Higgin (*Ber.* **6**, (1883) 1195; *J. B.* **1883**, 288).

3. Durch Kondensation von Schwefeldampf auf der Oberfläche von Wasser, HCl, HNO_3, Na_2CO_3-, K_2CO_3-, SO_2-Lsgg. bei 0° erhält man elastische Blättchen mit 45 %, bei Anwendung von H_2SO_4 mit 75 % unl. Schwefel. Dies ist der sog. „*Elastische Schwefel*", erhalten von Gal (*Compt. rend.* **114**,

(1892) 1183; **116**, (1893) 1373; *C.-B.* **1892**, 2, 103; *J. B.* **1893**, 309), welcher eine Abart des weichen Schwefels darstellt. Mit wss. NH_3-Lsg. entstehen nicht weiche, sondern zerbrechliche Blättchen mit nur 15 % unl. Schwefel. — Bildet sich auch, wenn man die Flamme eines schwefelhaltigen Gases (H_2S, CS_2) auf die Oberfläche eines kalten Bades leitet. — Der Vorgang der B. durch Anfeuchten von Schwefeldämpfen findet auch bei der Dest. von Schwefelkies statt, wobei sich der S an der Oberfläche des W. in elastischen Blättchen kondensiert, die 60 bis 70 % γ-Schwefel enthalten.

Dünne Blättchen von hellgelber Farbe; bestehen u. Mk. aus rundlichen, durchsichtigen Körnern, umgeben von netzförmigen Verzweigungen. stellen ein Gemisch von l. und unl. S dar. Der unl. S erscheint je nach den Umständen der Verdampfungstemp. in verschiedenen Verhältnissen; er steht zwischen dem aus gewöhnlichem weichen und dem aus Schwefelblumen erhaltenen unl. S. — Eine Abnahme der Menge des unl. S bei Zunahme der Temp. des Bades konnte nur bei in fl. Zustand befeuchtetem S nachgewiesen werden. — Beziehung zwischen Elastizität und Gehalt an unl. S besteht nicht.

d) *Durch Zersetzung der Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen des Schwefels gebildeter in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel.* — Dies ist die stabilste Varietät des γ-Schwefels, die beim Kochen mit A. sich nicht merklich löst, durch achttägige Digestion mit k. A. sich nicht verändert, durch dreitägige Einw. von Schwefelwasserstoffwasser nur teilweise in CS_2 lösl. wird. Berthelot (*Compt. rend.* **44**, (1857) 318 u. 378); Cloëz (daselbst **46**, (1858) 485; **47**, (1858) 819).

α) Man mischt dest. S_2Cl_2 mit dem 15- bis 20-fachen Vol. Wasser, läßt das Gemisch unter öfterem Schütteln sechs Tage lang stehen, gießt die Fl. ab, trocknet den abgeschiedenen S in der Kälte und zieht ihn mit CS_2 aus, welcher nur oder fast nur etwas unzers. S_2Cl_2 löst. Auch wenn das zur Zers. dienende Wasser Alkohol, Essigsäure, H_2S, HNO_3, H_2SO_4 enthält, wird dieselbe Schwefelvarietät gebildet. Der CS_2 löst dann neben Chlorschwefel ein wenig weichen, beim Abdampfen ebenfalls unl. werdenden S auf. Der S ist rein gelb oder orangegelb, pulverig. Berthelot. — β) Bei der Zers. von $CSCl_2$ durch sein gleiches Vol. verdünnter Sodalsg. scheidet sich unter starker Erwärmung fast völlig in CS_2 unl., hellgelber, amorpher S aus. Berthelot. — Durch Schütteln von S_2Cl_2 mit verd. Na_2CO_3-Lsg. erhielt Petersen (*Z. phys. Chem.* 8, (1891) 609) ein hellgelbes Pulver, das gleich nach der Darst. 28.2 %, nach fünf Monate langem Stehen unter Wasser 35.6 % lösl. Schwefel enthielt. — γ) S_2Br_2 wird noch langsamer von W. zers. als S_2Cl_2. Erst nach 18 Tagen ist die Zers. größtenteils vollendet; doch zieht CS_2 aus dem orangeroten, in Form von Pulver und Körnern ausgeschiedenen S noch S_2Br_2 aus, der durch mehrfach wiederholte Behandlung mit W. zers. werden muß. Es bildet sich dabei eine Spur rötlichen α-Schwefels. — Mit überschüssigem Br versetzter S_2Br_2 gibt dasselbe Resultat. Berthelot. — δ) Aus S_2J_2 wird durch Ausziehen mit CS_2 allein oder durch längeres Erhitzen auf 80 bis 100°, wobei der größte Teil des Jods sublimiert, und nachheriges Behandeln mit CS_2 das Jod entfernt. Es bleibt amorpher, unl. S, der noch eine Spur J enthält. Der CS_2 gibt beim Abdampfen etwas weichen, unl., beinahe schwarzen S und rhombisch kristallisierten S, der ebenfalls etwas J enthält, mitunter auch einige anscheinend monokline Kristalle. Berthelot.

e) *Aus Sauerstoffverbindungen abgeschiedener in Schwefelkohlenstoff unl. Schwefel.* — Meistens zuerst weich oder halbflüssig, teilweise in CS_2 lösl., aber durch wiederholtes Lösen und Abdampfen unl. werdend. Der unl. Teil wird, ebenso wie der lösl., durch Rühren oder Kneten mit einem Glasstabe rasch fest und enthält dann etwas lösl., kristallisierbaren S. Mit Ausnahme des durch HCl oder H_2SO_4 aus Thiosulfaten abgeschiedenen S ist diese Form nahezu oder völlig so stabil wie die aus S_2Cl_2 erhaltene und vielleicht identisch damit. Bei der Darst. muß man Temperaturerhöhung,

alkal. Rk. der Fl., Schütteln und Rühren, Lichteinw. und lange Dauer der Zers. vermeiden, da diese die B. löslichen Schwefels befördern. Berthelot.

α) Aus $Na_2S_2O_3$. — Der durch HCl aus wss. $Na_2S_2O_3$ gefällte S ist teilweise unl. in CS_2, Fordos u. Gélis (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, (1851) 385; *J. B.* **1851**, 314); der durch starke HCl abgeschiedene ist weich (*J. Pharm.* [3] **21**, (1852) 418; *J. B.* **1852**, 338). — 1. Man gießt eine Lsg. von 1 T. $Na_2S_2O_3$ und 4 T. W. in ihr halbes Vol. konz. HCl, mischt rasch, läßt einige Stunden stehen, bis die Fl. sich geklärt hat, gießt letztere ab, bringt den S auf ein Filter, wäscht rasch mit salzsäurehaltigem W., da er mit reinem durch das Filter gehen würde, aus, preßt nach dem Abtropfen ab und behandelt mit CS_2, welcher nur den kleineren Teil des S löst, der nach wiederholtem Abdampfen bei niederer Temp. ebenfalls unl. wird oder höchstens in sehr geringer Menge löslich bleibt. Auch durch Behandeln von trocknem $Na_2S_2O_3$ mit trocknem Salzsäuregas oder durch Lösen des Salzes in konz. HCl erhält man fast nur unl. S; aber bei Anwendung von verd. Lsgg. und Säure, meistens auch bei allmählichem Zusatz von Säure zur Lsg., besonders in ungenügender Menge, erhält man mehr oder weniger kristallisierbaren S, der mitunter aus der Lsg. in CS_2 zum Teil in anscheinend monoklinen Formen kristallisiert. Schwache Säuren, wie Essig- oder Buttersäure liefern ebenfalls wegen der Langsamkeit der Zers. viel lösl. Schwefel. Berthelot. — 2. H_2SO_4 wirkt wie HCl, gibt aber einen etwas stabileren, oft rötlichen Schwefel. Berthelot. — Rathke (*Ann. Pharm.* **125**, (1869) 183) fand, daß durch (verd.) H_2SO_4 nicht weicher, sondern fester S abgeschieden werde, gibt aber im Widerspruch damit an, daß derselbe eine zusammenhängende M. gebildet habe. Er schreibt den weichen Zustand des durch HCl ausgeschiedenen S einer Beimengung von gleichzeitig gebildetem S_2Cl_2 zu, der darin zwar nicht chemisch nachweisbar, aber durch den Geruch zu erkennen sei. — 3. Der durch SO_2 aus $Na_2S_2O_3$-Lsg. abgeschiedene S ist dem aus $H_2S_3O_6$ ähnlich. Berthelot. — 4. Rauchende HNO_3 wirkt heftig auf $Na_2S_2O_3$ ein und gibt einen weichen, elastischen, trotz der stattgefundenen Erhitzung fast vollständig unl. Schwefel. Berthelot.

β) Aus $K_2S_3O_6$. — Bei Zers. des kristallisierten Salzes durch konz. H_2SO_4 oder der Lsg. durch verd. H_2SO_4 erhält man einen rötlichen, halbflüssigen S, der bei Behandlung mit CS_2 wenig kristallisierbaren und viel unl. S der stabilsten Modifikation liefert. Der durch HCl erhaltene S ist weißlich, größtenteils unl., der durch Lösen des kristallisierten Salzes in h. W. abgeschiedene und der durch allmähliche Zers. bei mehrtägiger Aufbewahrung entstehende ist gelb, weich, teils lösl., teils unl. Berthelot.

γ) Aus $Na_2S_4O_6$. — Bei Zusatz von HCl oder H_2SO_4 zur Lsg. des Salzes scheidet sich allmählich S ab, welcher größtenteils unl. ist und an CS_2 etwas rötlichen S abgibt, der aber allmählich größtenteils unl. wird und nur wenige, teils rhombische, teils anscheinend monokline Kristalle bildet. Auch der bei langsamer freiwilliger Zers. des gel. Salzes ausgeschiedene gelbe S ist größtenteils unl. oder wird es beim Abdampfen der Lsg. Aus NaJ-haltiger Lsg. scheidet HNO_3 ein Gemisch von J und fast ganz unl. S ab. Berthelot.

δ) Aus $H_2S_5O_6$. — Die wss. Säure gibt bei freiwilliger Zers. teilweise unl., bei Zers. durch H_2SO_4 fast gänzlich unl. S, ähnlich dem nach *β*) und *γ*) gewonnenen. Berthelot.

ε) Aus SO_2. — 1. Bei der Elektrolyse der wss. Säure scheidet sich am negativen Pol gelbrötlicher, halbweicher S aus, ähnlich dem der Polythionsäuren, mit nur einer Spur kristallisierbaren Schwefels. Berthelot. — 2. Der durch Erhitzen von wss. SO_2 auf mindestens 160 bis 180° ausgeschiedene S ist in seinem äußern Teile unl., im Innern löslich. Die Unlöslichkeit rührt von der Einw. der SO_2 auf den geschmolzenen S her, da unl. S für sich bei langsamem Abkühlen von 160° auf gewöhnliche Temp. l. wird und SO_2 den festen S selbst bei 100° weder unl. macht, noch auch die bei dieser Temp. erfolgende langsame Umwandlung des unl. S verhindert. Berthelot. — 3. Bei der Zers. wäßriger SO_2 durch H_2S wird weicher S ausgeschieden. Wackenroder. — Derselbe

bildet mit wenig W. eine Emulsion, mit viel W. eine fast klare Fl., die jedoch keine Lsg. ist; durch Salzlsgg. wird er als zähe, elastische M. abgeschieden, die sich sehr lange unverändert erhält. SOBRERO u. SELMI (*Ann. Chim. Phys.* [3] 28, (1850) 210; *J. B.* **1850**, 264). Er ist teilweise unl. in CS_2. FORDOS u. GÉLIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, (1851) 385; *J. B.* **1851**, 314). — Es bildet sich derselbe S, wie aus $H_2S_5O_6$, BERTHELOT; er enthält um so mehr unl. S, je größer der Ueberschuß der SO_2 ist, DE LUCA u. UBALDINI (*Compt. rend.* **64**, (1867) 1200; *J. B.* **1867**, 150). — Bei Einw. von SO_2 auf Alkalisulfide entsteht ein Gemenge von lösl. und unl. S, welches bei Ueberschuß von Alkalisulfiden fast nur den ersteren, bei Ueberschuß von SO_2 größtenteils den letzteren enthält. BERTHELOT.

ζ) Aus H_2SO_4. — 1. Konz. H_2SO_4 liefert bei der Elektrolyse am negativen Pol eine geringe Menge rötlichen unl. Schwefels. BERTHELOT. — 2. Bei Einw. von H_2S oder PH_3 auf konz. H_2SO_4 scheidet sich weicher, gelber oder gelbrötlicher, fast völlig unl. und in seinem lösl. Teile durch wiederholtes Lösen in CS_2 und Abdampfen unl. werdender S ab. Bei Einw. von konz. H_2SO_4 auf Wasserstoffsupersulfid scheidet sich zunächst nur sehr wenig unl. S ab; aber das Wasserstoffsupersulfid gibt später bei freiwilliger Zers. neben lösl. auch unl. S, der wahrscheinlich zuerst darin gelb geblieben ist. Rauchende H_2SO_4 gibt mit Wasserstoffsupersulfid ein Gemenge von lösl. und unl. Schwefel. BERTHELOT.

f) *Durch unvollständige, aber schnelle Oxydation aus seinen Verbindungen abgeschiedener in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel.* — α) Hemmt man die Verbrennung von Schwefelwasserstoffgas durch Abkühlung der Flamme mittels eines hineingehaltenen kalten Körpers, so setzt sich an letzterem ein Gemisch von löslichem und unlöslichem Schwefel ab. BERTHELOT. — β) Durch Ersticken der Flamme von in einer Schale brennendem CS_2 mittels eines übergedeckten Tellers bildet sich viel weicher, elastischer, fast völlig unl. Schwefel. BERTHELOT. — γ) Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in rauchende HNO_3 scheidet sich weicher, knetbarer, elastischer, rötlichgelber S aus, der nach acht Tagen noch etwas weich, nach 14 Tagen hart ist. MÜNSTER (*Nyt Mag. Naturvidensk.* 6, 120; *J. B.* **1851**, 315). Derselbe kann nach dem Erhärten durch kochendes W. wieder weich und elastisch gemacht werden, während er durch Erhitzen auf 100° für sich kristallinisch wird. E. MULDER (*Scheik. Onderz.* 2, 1, 79; *J. B.* **1858**, 83). — Beim Zers. von H_2S durch Cl, J (auch beim Einleiten von H_2S in J-Lsg.; W. R. H. (*Chem. N.* **34**, (1876) 68; *J. B.* **1876**, 174)) N_2O_4, HNO_3, Königsw., Ferrisalzlsg., SELMI (*J. Pharm.* [3] **21**, 418; *J. B.* **1852**, 338), S_2Cl_2, SELMI u. MISSHAGI, bildet sich weicher Schwefel. Der dadurch oder durch wss. Chromsäure usw. ausgeschiedene S ist fast völlig unl. Der durch langsame Einw. des O der Luft auf Schwefelwasserstoffwasser ausgeschiedene S ist dagegen lösl., weil er sich in Ggw. eines Ueberschusses von H_2S bildet. Wasserstoffsupersulfid und lösliche Polysulfide geben bei unvollständiger Oxydation durch HNO_3 oder Zers. durch Cl oder Br ein Gemisch von lösl. und unl. Schwefel. BERTHELOT. — δ) Wasserstoffsupersulfid mit reinem oder H_2S-gesättigtem W. übergossen, bedeckt sich mit einer Schicht von in CS_2 unl., in Ae. löslichem Schwefel, SABATIER (*Ber.* **18**, (1885) 493). — ε) Bei der unvollständigen Oxydation unl. Metallsulfide durch rauchende HNO_3 scheidet sich gelber, weicher, fast völlig unl. Schwefel aus. BERTHELOT.

g) *Durch Einwirkung von HNO_3, SO_2, der Halogene auf geschmolzenen Schwefel erhaltener, in CS_2 unlöslicher Schwefel.* — α) In HNO_3 oder SO_2 bei etwa 115° oder höherer Temp. geschmolzener S wird teilweise unl., jedoch nur an der Oberfläche, welche unmittelbar mit der Säure in Berührung war; im Innern bleibt er löslich. BERTHELOT. — β) Erhitzt man 400 T. S mit 1 T. oder noch weniger J, so wird derselbe schwarz, metallisch glänzend, unl. in CS_2 und bleibt lange elastisch. KJ zeigt eine ähnliche Einw. — Erhitzt man 100 T. S mit 1 T. Br auf 200°, so erhält man viel weichen, wachsgelben, zu 75 bis 80 % in CS_2 unl. S. — Beim Erhitzen auf 240° im Chlorstrom

verwandelt sich der S in eine weiche, leicht ausziehbare M., von der 65% bis 70% unl. sind und die bei mehrstündigem Kneten plötzlich hart und in CS_2 völlig unl. wird. DIETZENBACHER (*Compt. rend.* **56**, (1862) 39; *J. B.* **1862**, 58).

B II. *Allgemeine Eigenschaften des amorphen Schwefels.* — Alle Arten des unl. S sind völlig amorph; sie bilden im reinen Zustande meist sehr lockere Pulver. Wie in CS_2 sind sie auch in allen anderen eigentlichen Lösungsmitteln des S nicht ohne vorgängige Umwandlung in die rhombische Modifikation löslich. Der feste γ-Schwefel wird durch dieselben und durch W. nur schwierig benetzt; der weiche läßt sich mit W. leicht zur Emulsion zerteilen. Die Unlöslichkeit in CS_2 beruht auf Isomerie mit der kristallisierten Form. Es bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden, der je nach der Uebersättigung an einer der beiden Modifikationen diese betreffende Form ausscheidet. So gibt z. B. die Lsg. des gewöhnlichen S in CS_2 unter dem Einflusse des Lichtes die amorphe Form. SCHAUM (*Ann.* **308**, (1899) 18; *J. B.* **1899**, 87). — Nach SMITH u. HOLMES (*Z. phys. Chem.* **42**, (1903) 474) löst sich amorpher S bei fünfmaliger Behandlung mit kalten CS_2 zu 4.7 %. Durch Beimischung viel lösl. Schwefels vergrößert sich die Löslichkeit des amorphen. — Versuche von KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 365) ergeben, daß der in CS_2 gelöste amorphe S zum Teil durch freiwillige Verdunstung des Lösungsmittels wiedererhalten wird. Daraus folgt, daß die amorphe Abart auch in Lsg. als ein vom gewöhnlichen Schwefel verschiedener Körper bestehen kann. SMITH u. HOLMES.

Spez. Gew. = 2.046. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **69** (1869) 48). 1.87. PETERSEN (*Z. phys. Chem.* 8, (1891) 609).

Durch Berührung mit S_2Cl_2, S_2Br_2, J, mit rauchender HNO_3 und anderen oxydierenden Agentien werden die weniger stabilen Varietäten schon bei gewöhnlicher Temp. in die stabilste Modifikation übergeführt, wie sie durch Zers. von S_2Cl_2 durch W. erhalten wird. BERTHELOT. — α-Schwefel wird jedoch durch diese Körper bei gewöhnlicher Temp. nicht umgewandelt. Selbst aus S_2Cl_2 kristallisierter bleibt unverändert. BERTHELOT.

Der unl. γ-Schwefel wandelt sich mit der Zeit von selbst in lösl. α-Schwefel um, welcher die einzig dauernd beständige Form des Schwefels bildet. Die Umwandlung geht jedoch zum Teil sehr langsam vor sich; vor 50 Jahren bereitete Schwefelblumen enthielten noch unl. Schwefel. Rascher und vollständig erfolgt dieselbe bei allen Varietäten durch Erhitzen über den Schmp. und langsames Abkühlen, durch längeres Erhitzen auf 110 bis 120°, durch mehrwöchentliche (zum Teil schon weit kürzere) Berührung bei gewöhnlicher Temp. mit Lsgg. von Alkalien, Alkalisulfiden oder H_2S, sowie durch Lösen in Alkalisulfiden und Fällen mit Säuren. BERTHELOT. — Schon bei 60 bis 70° wandelt sich der unl. S langsam in lösl. um; bei 100° oder etwas darunter wird er durchsichtig, erhält das spez. Gew. 2.07 und zeigt dann unter dem Mikroskop und im polarisierten Licht kristallinische (rhombische) Struktur und ist leicht benetzbar mit W. und ohne Rückstand lösl. in Schwefelkohlenstoff. CH. DEVILLE. — Eine 2.8% unl. S enthaltende Probe wies nach 10-stündigem Erhitzen auf 70° noch 0.57%, nach ähnlicher Behandlung bei 100° keinen unl. S mehr auf. SMITH u. HOLMES (*Z. phys. Chem.* **42**, (1903) 469). — Durch starken Druck geht unl. S in lösl. über. THRELFALL, BREARLEY u. ALLEN (*Proc. R. S.* **56**, (1894) 37), JUDA (*J. Chem. Soc.* (*London*) **57**, (1890) 44). — Wird durch Behandeln mit sd. W. löslich. Schwerer schmelzbar als gewöhnlicher S, schmilzt aber bei anhaltendem Erwärmen auf 110 bis 120° und ist dann löslich. FORDOS u. GÉLIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, (1851) 385; *J. B.* **1851**, 314). — Wird bei 100° weich und schmierig und ist dann löslich. MAGNUS (*Pogg.* **92**, (1854) 308; *J. B.* **1854**, 303). — Erleidet bei längerem Erhitzen auf 100° deutliche Schmelzung infolge der beim Uebergang in die lösl. Modifikation stattfindenden Wärmeentw. BRODIE (*Lond. R. Soc. Proc.* 7, (1854) 24; *J. B.* **1854**, 305). — Aus weichem S bereiteter unl. S sintert beim Erwärmen auf 100° zusammen, wird lösl. und erwärmt sich dabei auf 104 bis 106°. Bei dem aus Schwefelblumen bereiteten war, wohl wegen Langsamkeit der Umwandlung, nicht mit Sicherheit eine Temperaturerhöhung zu bemerken. R. WEBER (*Pogg.* **100**, (1857) 127; *J. B.*

1857, 116). — Gegen den Einfluß der Wärme ist der aus Thiosulfaten abgeschiedene unl. S am wenigsten stabil. Viertelstündiges Erhitzen auf 100° wandelt ihn vollständig in lösl. um; der durch Erhitzen dargestellte ist beständiger, aber weniger beständig als der aus Schwefelblumen; der aus S_2Cl_2 bereitete erleidet anfangs eine raschere Umwandlung als der aus Schwefelblumen, wahrscheinlich, weil er noch weichen S enthält; aber der nach Verlauf einer Viertelstunde noch unverändert gebliebene Anteil desselben wandelt sich weit langsamer um, als dieser. — Auch durch Erhitzen in W. oder neutraler Salzlsg. auf 100 bis 115° wird der S löslich. — Bei der Umwandlung in lösl. S findet Temperaturerhöhung statt, die zwar beim Erwärmen auf 100° wegen zu langsamen Verlaufs meistens nicht, bei der rascheren Umwandlung bei 110 bis 112° aber deutlich zu bemerken ist, und zwar im allgemeinen in um so höherem Grade, je stabiler die sich umwandelnde Modifikation ist. Diese Wärmeentw. ist nicht durch die Ggw. weichen Schwefels bedingt; denn selbst aus 50 Jahre alten Schwefelblumen bereiteter unl. S zeigte sie, obgleich in geringerem Grade. Berthelot. — Diese Temperaturerhöhung kann jedoch nur darauf beruhen, daß der unl. γ-Schwefel eine etwas größere spez. Wärme besitzt als der α-Schwefel, da bei der Umwandlung in diesen in niederer Temp. (18.5°) durch Schwefelwasserstoffwasser keine Wärmeentw. stattfindet; s. oben. Berthelot (*Compt. rend.* **70**, (1870) 941). — Diesen Angaben entgegengesetzt fand Favre, daß der α-Schwefel bei der Oxydation zu H_2SO_4 mehr Wärme erzeugt, als der γ-Schwefel, und zwar so viel, daß bei Ueberführung eines Aequivalents α-Schwefels (S = 16) in γ-Schwefel 3102 Wärmeeinheiten entwickelt werden müßten. Oelartiger S, aus $Na_2S_2O_3$ durch konz. HCl abgeschieden, entwickelt beim Uebergang in festen γ-Schwefel für ein Aequivalent mindestens 3804 Wärmeeinheiten. Favre (*J. Pharm.* [3] 24, (1853) 344; *J. B.* **1853**, 26). Für kurz vorher geschmolzenen und kristallisierten oder weichen S fanden Favre u. Silbermann (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, (1852) 447; *J. B.* **1852**, 22) ebenfalls eine höhere Verbrennungswärme als für seit längerer Zeit kristallisierten.

Berthelot nimmt an (*Leç. de Chim.* (*Paris*) **1864** u. **1865**, 179), daß auch in mehreren Verbb. der S in verschiedenen Zuständen vorhanden sei; er betrachtet den S der Alkalipolysulfide als lösl., den der Thiosulfate und des Chlorschwefels als unl. S. Früher hatte er ganz allgemein angenommen, daß in allen Verbb., in welchen der S das elektronegative Element bilde, löslicher, in allen denen, in welcher er das elektropositive Element bilde, unl. S enthalten sei und daß, wenn eine Schwefelvarietät eine ihrem Zustande nicht entsprechende Verbb. eingehe, dies erst nach vorgängiger Umwandlung in die betreffende Varietät geschehe. Er begründete dies außer durch die Entstehungsweise der verschiedenen Modifikationen auch dadurch, daß bei der Elektrolyse des Schwefelwasserstoffwassers nur lösl. S am positiven Pole auftrete, während bei SO_2 fast ausschließlich unl. am negativen Pole sich abscheide, daß der lösl. S sich leichter mit Metallen vereinige; der unl. dagegen leicht, und zwar anscheinend um so leichter, je stabiler er sei, der lösl. aber nur sehr langsam und schwierig in Alkalisulfiten sich löse, und daß nach Favre (*J. Pharm.* [3] **24**, (1853) 343) der unl. S der Schwefelblumen leichter durch HClO oxydiert werde, als rhombischer. — Nach Cloez (*Compt. rend.* **46**, (1858) 485; **47**, (1858) 819; *J. B.* **1858**, 75 u. 78) bildet sich aber, abgesehen von der Entstehung löslichen Schwefels bei der langsamen Zers. von S_2Cl_2 und Thiosulfaten, auch bei der Elektrolyse von Schwefelwasserstoffwasser und Sulfoarsensäure, H_3AsSO_3, in welcher der Schwefel als elektronegatives Element enthalten ist, und bei der Zers. ihres Kalisalzes durch konz. HCl unl. S; unl. S vereinigt sich, ohne vorher umgewandelt zu werden, leichter mit Fe und Hg und gibt mit H im Entstehungszustande mehr H_2S als rhombischer S; α-Schwefel wird durch sd. konz. wss. $KMnO_4$ oxydiert, ohne daß der zurückbleibende Teil umgewandelt wäre. Cloez bestreitet daher die Richtigkeit von Berthelot's Ansicht und nimmt an, daß sich aus allen Verbb. zunächst unl. S ausscheide, der erst durch Einfluß der umgebenden Flüssigkeit oder langsam von selbst in lösl. sich umwandele. — Nach Pean de St. Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] **54**, (1858) 49; *Compt. rend.* **48**, (1858) 398; *J. B.* **1858**, 77) vereinigt dagegen α-Schwefel sich leichter mit Hg als unl., und letzterer wird bei 80° leicht, α-Schwefel sehr wenig von HNO_3 gel., auch wenn beide Modifikationen völlig gleichen Zerteilungszustand besitzen. — Erhitzt man mit HNO_3 bis zum Schmp. des S, so verhalten sich beide Arten gleich, da dann auch der l. S oberflächlich in unl. umgewandelt wird. In Berührung mit Fe und W. bildet rhombischer S in gleicher Zeit mehr Schwefeleisen, als der unlösliche. Berthelot. — Beim Kochen von Schwefelblumen mit $NaHSO_3$ löst sich zuerst die in CS_2 unl. Modifikation. Faucher (*J. Pharm.* [3] **41**, (1862) 207; *J. B.* **1862**, 58). Amorpher Schwefel unterscheidet sich vom lösl. Schwefel dadurch, daß beim Kochen mit Na_2SO_3 der unl. Schwefel H_2S entwickelt, in größerer Menge gel. wird, und daß die heiß filtrierte Lsg. beim Erkalten mit $Na_2S_2O_3$ milchigen S abscheidet. Bellamy (*Compt. rend.* **91**, (1880) 330; *J. B.* **1880**, 256; *Ber.* **13**, (1880) 1975). Nach Schmitz-Dumont (*Ber.* **25**, (1892) 2659) entsteht bei beiden Arten gleich viel H_2S, bei keiner tritt milchige Abscheidung von S ein; beide werden in gleichen Mengen, jedoch der unl. S schneller, von Na_2SO_3 gelöst. Berthelot fand bei der B. von $H_2S_3O_6$ amorphen S wirksamer. Amorpher S wird durch $KMnO_4$ leichter oxydiert als löslicher. Müller-Erzbach (*Ann.* **18**, (1883) 114).

Oxydationswärme des amorphen Schwefels nach BERTHELOT (*J. B.* **1877**, 112) gleich derjenigen des rhombischen Schwefels 69.1 Kal.; nach PETERSEN (*Z. phys. Chem.* **8**, (1891) 609) von der Oxydationswärme des rhombischen Schwefels verschieden = 71.99 Kal. Vgl. FAVRE, S. 376.

C. *Schwarzer Schwefel.* — Gewöhnlich hat der zähe S mehr oder weniger dunkle Färbung, die man früher als wesentliche Eigenschaft betrachtete. MAGNUS (*Pogg.* **92**, (1854) 308; *J. B.* **1854**, 303) glaubte in den durch wiederholtes Erhitzen auf 300° und plötzliches Abkühlen erhaltenen roten oder schwarzen Massen besondere Modifikationen des S zu erkennen, die Er *roten* oder *umgeschmolzenen* und *schwarzen Schwefel* nannte. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 369) zeigte jedoch, daß die Färbung von einer dem S beigemengten Spur Fett herrühre. $^1/_{500}$ Fett macht ihn schwarz, in dünnen Schichten rot; S mit $^1/_{3000}$ Fett gekocht, gibt rubinrote Erstarrungskristalle und beim Ausgießen des fl. gebliebenen Teils in W. tief rubinroten zähen S. Um die wahre Farbe des festen oder fl. S zu erkennen, darf man den zu schmelzenden S, der dem inneren Teile der Stange entnommen werden muß, nicht mit der Hand berühren, MITSCHERLICH. — Ebenso wie Fette wirken: Stearinsäure, Wachs, Wallrat, Paraffin, Ozokerit; etwas weniger: Kolophonium, Mastix, Guttapercha, Kautschuk; noch weniger: Bernstein, Zucker, Stärke, Baumwolle usw., letztere drei erst bei 300°. Nicht nur der mit den Fingern berührte S wird bei 300° rot, sondern bei oft wiederholtem Schmelzen und Abkühlen auch der nicht berührte, wahrscheinlich durch Einw. des in der Luft enthaltenen Staubes. Der schwarze S, der schon durch 0.0003 seines Gewichts Paraffin erhalten werden kann, ist, obwohl durch eine fremde Beimischung verändert, als eine besondere Modifikation des S anzusehen, da er weicher und schmieriger ist, als anderer zäher S und beim Schmelzen in höherer Temp. in geringerem Grade dickflüssig wird. MAGNUS u. WEBER (*Pogg.* **99**, (1856) 145). — Aehnlich wirken auch Naphtalin, Kreosot, Kampher, Terpentinöl, Kohle. Kampher bewirkt die Umwandlung schon bei 230°, Kohle bei 270°, die anderen Stoffe in höherer Temp. Während für sich geschmolzener S bei 270° zäh wird, bleibt der kohlehaltige dünnflüssig. Die schwarzen, zähen Massen sind nur zu etwa $^1/_3$ in CS_2 lösl.; durch Zusammenschmelzen mit Wachs oder Oel bereiteter weicher S ist völlig darin l. und scheidet sich in dunkelroten rhombischen Kristallen daraus ab. MOUTIER u. DIETZENBACHER (*Compt. rend.* **60**, (1865) 353; *J. B.* **1865**, 137). — Obige Zusätze ändern die Eigenschaften des S nicht wesentlich. KELLER (*Bull. soc. chim.* [2] **4**, (1865) 346; *J. B.* **1865**, 138). — Nach KNAPP (*J. prakt. Chem.* [2] **38**, (1888) 48; *Monit. sci.* [4] **2**, (1888) 1209; *J. B.* **1888**, 2868; *Ber.* **24**, (1891) R. 615) ist der schwarze Schwefel eine besondere Modifikation.

Nach CHAPMAN JONES (*Chem. N.* **41**, (1880) 244; *Ber.* **13**, (1880) 1364) bleibt beim Verbrennen von S verschiedener Herkunft stets ein etwa 0.05 % des verbrannten Schwefels entsprechender schwarzer Rückstand, der nur durch schmelzendes KNO_3 angegriffen wird und beim Erhitzen zur Rotglut ohne bemerkenswerten Geruch verbrennt (vgl. S. 380 unter X). Beim Erhitzen im Glasröhrchen entsteht ein Sublimat von anscheinend gewöhnlichem S.

α) Bildung. — Bedingungen für die B. sind plötzliche Einw. eines höheren Hitzegrades auf gelben S weit über dessen Sdp., Anwesenheit von Fett oder ähnlich wirkenden organischen Stoffen (Harz, Kautschuk, Zucker, Stärke) und das Gewichtsverhältnis der beiden in Wirksamkeit tretenden Stoffe. Daher Auftreten beim langsamen Brennen von gelben S; beim Erhitzen desselben mit geringen Mengen Oel, Kohle, Pt und besonders Schwefelmetallen. — Scheidet sich aus überhitztem KCNS aus, und verleiht dem schmelzenden KCN blaue Färbung; wird als blauer Anflug erhalten, wenn man gelben S in einen mäßig glühenden Platintiegel wirft, oder wenn man über erhitzten Bleiglanz SO_2,SO_3 oder HCl leitet. — Bildet sich beim Zusammenschmelzen gleiche Teile Na_2CO_3 und S unter Luftabschluß. — S ist im Spence-Metall als schwarze Modifikation enthalten. — Ist das färbende Prinzip der Schwefelleber.

β) Darstellung. — 1. Durch Auflösen von Natrium- (nicht Kalium-) Schwefelleber und Behandlung des schwarzen Rückstandes mit KCN-Lsg., die vorhandenes FeS aufnimmt, Abfiltrieren und Auswaschen. — 2. Ein inniges Gemisch von 10 Tropfen oder 0.38 g Mandelöl und 100 g Schwefelblüte in Ae. wird getrocknet und in kleinen Portionen in einen auf Rotglut erhitzten Tiegel eingetragen und der schwarze Rückstand durch Regulierung der Flamme und Unterhaltung eines Schwefeldampfes vor Anbrennen geschützt. — Ausbeute 0.68 % des Schwefels, 1.8 % des Oels. — Beim Glühen unter Luftabschluß verflüchtigt sich in den ersten Stunden etwa 70 % des Körpers und erst nach etwa 12-stündigem Erhitzen selbst kleiner Mengen gelangt man zu einem einigermaßen konstanten Gewicht von etwa 5.5 % des ursprünglichen. Das ursprüngliche Prod.

enthält daher den S in 2 verschiedenen Zuständen, einen Teil als integrierenden Bestandteil des Verkohlungsprod., einen anderen im freien Zustand. Dieser stellt eine besondere, leicht in lösl. S überführbare Modifikation dar. Der Schwefelgehalt des schwarzen Körpers betrug 53.77 bis 57.07%; bei der Zers. durch Glühhitze blieben im Rückstand 22.56 bis 23.33% S zurück.

γ) *Eigenschaften.* — Ungemein widerstandsfähig, unl. in Ae., A., CS_2, fetten Oelen bei 200°. Verflüchtigt sich bei Abschluß der Luft selbst in Glühhitze nicht. An der Luft erhitzt wird er noch unterhalb der Glühhitze plötzlich schwebend und beweglich, bei Glühhitze verbrennt er zu SO_2 unter Lichterscheinung. Die Temp. seiner Umwandlung in Dampf liegt hoch über dem Sdp. des gelben Schwefels. Der Dampf ist farblos, nicht braun; er entwickelt beim Erhitzen unter Lufzutritt auf 200° bis 300° schon vor Eintritt der sichtbaren Glühhitze SO_2 ohne alle Feuererscheinung.

Wird von kochenden Aetzalkalilsgg., konz. Säuren, Königswasser, $HNO_3 + KClO_3$ nicht angegriffen. — Wird durch Schmelzen mit Aetzalkali und Salpeter rasch aufgeschlossen und in H_2SO_4 übergeführt.

Bildet trocken ein schwarzes, zartes Pulver, das u. Mk. lebhaften metallischen Glanz zeigt. — Aus dem Spence-Metall abgeschieden oder nach Magnus (s. Einl.) gewonnen, tritt er mehr feinkörnig oder in opaken Blättchen von tief schwarzer Farbe auf. Ist nur in sehr dünnen Schichten transparent und zeigt dann reiche blaue Farbe.

Verleiht der Schmelze farbloser Medien (Borax, NaCl, KCl, Na_2SO_4) oder gallertartigen Ndd. blaue Farbe. Bedingt, durch das schmelzende Na_2S fein verteilt, die blaue Farbe des Ultramarins auf nassem Wege. Bekannt ist die Fähigkeit des Magnus'schen Schwefels, mit passenden Substraten eine blaue Farbe zu geben.

Charakteristische Eigenschaft: tritt stets in Gesellschaft eines anderen Körpers (schwefelhaltige Kohle, Schwefeleisen usw.) auf, dem er fest anhaftet. Knapp.

Künstlich gefällter wie gediegener S hinterläßt beim Dest. stets einen nicht flüchtigen, schwarzen Rückstand. Nach Biltz (*Z. phys. Chem.* **39**, (1902) 323) hinterbleibt dieser auch nach mehrmaligem Dest. — Besonders leicht erhältlich beim Sieden im Vak., nicht identisch mit schwarzem S; besteht aus FeC_3 oder einem Gemenge von C mit einem Eisenkarbid. Völlig eisenfreier S ist nur durch vorsichtige Oxydation von H_2S gewinnbar. Durch Dest. von S mit Fe-haltigem Asphalt oder Paraffin läßt sich der Fe-haltige Körper in den von ihm nach Möglichkeit befreiten S wieder einführen. Hasslinger (*Monatsh. Chem.* **24**, (1903) 729; *C.-B.* **1904**, 1, 151); s. a. Schuyten (*C.-B.* **1904**, 2, 289).

D. *Blauer oder grüner Schwefel.* α) *Bildung.* — 1. Beim Mischen konzentrierter Eisenchloridlsg. mit dem 50- bis 100-fachen Vol. Schwefelwasserstoffwasser nimmt die Fl. tiefblaue Färbung an, wird aber gleich darauf durch gefällten S weiß. Wöhler (*Ann. Pharm.* **86**, (1853) 373; *J. B.* **1853**. 324). Vogel jun. (*J. Pharm.* [3] **29**, (1856) 433; *J. B.* **1856**, 291). — 2. Setzt man Schwefelleberlösung zu $FeCl_3$, so wird, wie beim Schwefelwasserstoffwasser, violett gefärbter S ausgeschieden, der sogleich gelb, dann mißfarbig wird. Setzt man Eisenchloridlösung tropfenweise zu Schwefelleberlösung, so entsteht ein gelber Niederschlag, der bei weiterem Zusatz allmählich grün, dann dunkelblau wird und diese Farbe ½ bis 1 Stunde behält, bis sie durch Ausscheidung von Schwefeleisen verdeckt wird. Schiff (*Ann. Pharm.* **115**, (1860) 68; *J. B.* **1860**, 83). — 3. Bildet sich bei der Darst. von CCl_4 nach $CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 2S_3$ (in Ggw. von $FeCl_3$, Patent von Müller u. Dubois). Bei Anwendung von $AlCl_3$ tritt vorübergehende Dunkelfärbung auf, bei Ggw. von $CdCl_2$ entsteht das grüne Prod. Auf analoger Grundlage beruht die Rk. von Gil: Blaufärbung von A. durch Polysulfide; Aceton gibt dieselbe Erscheinung. Die verschiedenen Färbungen, die organische Thioverbb. mit $FeCl_3$ geben,

sind Lsgg. oder metastabile Vereinigungsprodd. mit blauem S. Blauer S hat die besondere Rolle einer chromophoren Gruppe im weiteren Sinne, z. B. in Verbb. wie Ultramarin, der blauen Verb. aus Borimid und Sulfammon (s. Stock u. Blix; *Ber.* **34.** (1901) 3039), Thiobenzophenon u. a. Orloff (*J. russ. phys. Ges.* **33**, (1901) 397; **34**, (1902) 52; *C.-B.* **1901**, 2, 522; **1902**, 1, 1264).

β) Darstellung. — Durch Erwärmen einer Lsg. von S_2Cl_2 in Bzl., Toluol oder CS_2 mit Bi_2S_3, ZnS oder CdS bildet sich grünes Schwefelpulver, das manchmal blaue Körner enthält nach $CdS + S_2Cl_2 = CdCl_2 + S_3$. Der blaue S steht zum gewöhnlichen in demselben Verhältnis wie O zu Ozon. Die grüne M. ist ein Gemenge aus blauem und gewöhnlichem gelben Schwefel. Aus S_2Cl_2 und UO_2S, PtS_2 oder Ag_2S entsteht das grüne Prod. neben rhombischen Kristallen.

γ) Eigenschaften. — Beim Trocknen oder Uebergießen mit A. wird das grüne Pulver gelb bis weiß und stellt fast reinen S vor. Die grüne oder blaue Modifikation ist vorübergehend in Lsg. beständig. Aus dem aus $CdS + S_2Cl_2$ entstehenden grünen Prod. lösen Salicyl- oder Zimtaldehyd (andere organische Lösungsmittel wirken entfärbend) allen S zu einer rotbraunen Fl., die nach längerem Stehen S abscheidet, aber durch Alkohol- oder Bzl.-Zusatz nicht verändert wird. In einem Gemenge von Salicylaldehyd und Bzl. löst sich grüner S etwa fünfmal mehr als gewöhnlicher sublimierter S. Orloff.

E. *Kolloidaler Schwefel, δ-S.* — Zuerst erhalten von Debus (*Ann.* **244**, (1888) 88) durch Einleiten von H_2S in eine beinahe gesättigte wss. Lsg. von SO_2 etwas über 0° bis zur vollständigen Zers. von SO_2. Der zunächst kolloidal gelöste S, von Debus „δ-S" genannt, scheidet sich in zähen, gelben, halbflüssigen Tropfen aus, die zum Teil in viel W. lösl. sind. — 2. Aus der bei der Darst. der Modifikation von Engel (s. I. 1, 349) erhaltenen mit $CHCl_3$ ausgeschüttelten salzsauren Lsg. von $H_2S_2O_3$ scheidet sich S aus, der sich bald zu gelben Flocken zusammenballt und in diesem Zustande vollständig lösl. in W. ist. Die wss. Lsg. ist gelb, zerfällt bald unter B. des gewöhnlichen weichen Schwefels aus Thiosulfaten. Die gelben Flocken des wasserlöslichen Schwefels agglomerieren sich bald zu unl. Schwefel. Engel (*Compt. rend.* **112**, (1891) 867; *Ber.* **24**, (1891) R. 551). — 3. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **19**, (1900) 236; *C.-B.* **1900**, 2, 889) erhielt eine hellgelbe kolloidale Schwefellsg. beim Vermischen etwa $^1/_2$ normaler, äquimolekularer Lsgg. von $Na_2S_2O_3$ und HCl. Die Lsg. scheidet schnell S ab; in Gelatine hält sich die klare kolloidale Lsg. etwa $^1/_4$ Stunde. — Nach Biltz u. Gahl (*Nachr. K. Ges. Wiss. Gött.* **1904**, 300; *C.-B.* **1904**, 2, 1367) bildet sich bei Zers. von $H_2S_2O_3$ eine übersättigte, vollständig farblose, echte Lsg. von S in W. — Kolloidale Schwefellsg. sind sehr unbeständig und scheinen blau zu sein.

In fester und haltbarer Form wird kolloidaler S gewonnen, indem man S bei Ggw. kolloidaler Substanzen, am besten Eiweißkörper oder ähnlicher Substanzen auf nassem Wege darstellt, wobei S in kolloidaler Form entsteht. Derselbe wird mit Säure gefällt, abfiltriert, ausgewaschen und wieder in W. unter Zusatz von äußerst geringen Mengen Alkali gelöst. Die eventuell der Dialyse unterworfene Lsg. wird entweder unmittelbar eingedampft oder mit A., einem Gemisch von A. und Ae. oder Aceton bis zur Ausfällung versetzt. Der so hergestellte kolloidale S ist ein weißgraues, amorphes Prod., das sich in W. zu einer milchigen, im durchfallenden Lichte bläulichen Fl. löst; enthält bis zu 95 % S, als Nebenbestandteile außer W. noch Reste der angewandten Eiweißsubstanzen. Chemische Fabrik von Heyden (*D. R.-P.* 164664 (1905)).

VII. *Allgemeine physikalische Eigenschaften des Schwefels.* — *Uebersicht:* 1. *Elektrische und magnetische Eigenschaften*, S. 362. — 2. *Spektrum*, S. 363. — 3. *Ver-*

halten des geschmolzenen Schwefels. a) Abscheidung der verschiedenen Modifikationen des S aus dem geschmolzenen Schwefel. 1. Allgemeines, S. 364. — 2. Viskosität, S. 367. — 3. Uebergang des zähen in den kristallinischen Zustand, S. 368. — b) Erstarrungspunkt und Erstarrungsdauer, S. 369. — c) Spezifisches Gewicht des geschmolzenen Schwefels, S. 370. — 4. *Siedepunkt des Schwefels, Farbe des Dampfes, Dampfspannung,* S. 371. — 5. *Molekulargröße,* S. 372. — 6. *Atomgewicht,* S. 374.

1. *Elektrische und magnetische Eigenschaften.* — S wird beim Reiben negativ elektrisch; nach Bestrahlung mit Radiumstrahlen positiv elektrisch. Hesehus u. Georgiewski (*J. russ. phys. Ges.* **37**, 29; *C.-B.* **1905**, 1, 1356). — Leitet nicht die Elektrizität. Geschmolzener S leitet den Strom einer 60-paarigen Batterie, Knox; von Faraday nicht bestätigt. — Aus reinen Kristallen geschmolzener S leitet den Strom einer 100-paarigen Voltaschen Säule oder einer Batterie von neun Leydener Flaschen. Duter (*Compt. rend.* **106**, (1888) 836; *J. B.* **1888**, 390). — Gefällter S ist bis zum Schmp. Isolator. Bei 440° ist der spez. Widerstand etwa $5 \cdot 10^5$ Ω, bei 260° $5 \cdot 10^8$ Ω; für Stangenschwefel bei 125° $5 \cdot 10^8$ Ω, bei 440° $1.6 \cdot 10^5$ Ω. Monckman (*Proc. R. S.* **46**, (1889) 136; *J. B.* **1889**, 286); für kristallisierten S bei 75° und 285 V. pro qmm etwa $6.8 \cdot 10^{25}$ C.G.S-Einheiten. Beim Schmp. steigt die Leitfähigkeit enorm. Lösl. und unl. S leiten nicht. Die Leitung ist elektrolytisch und rührt von einer Verb. der löslichen Modifikation mit der unlöslichen her. Ein Gehalt von 5 % unl. S drückt den Widerstand herab, so daß dieser bei gewöhnlicher Temp. allmählich auf 10^{25} C.G.S-Einheiten sinkt. Die *Kontaktkraft* zwischen lösl. und unl. S beträgt etwa 1 bis 2 V., der unl. ist dabei positiv geladen. Die elektrische Stärke des kristallisierten Schwefels beträgt mindestens 33000 V. pro cm. Threlfall, Brearley u. Allen (*Proc. R. S.* **56**, (1894) 32; *J. B.* **1894**, 400). Nach Bidwell (*Phil. Mag.* [5] **20**, (1885) 178; *Ber.* **18**, (1885) R. 696) beruht die Leitfähigkeit des S — wie beim Se — auf Entstehung von Sulfiden bei Berührung mit Metallelektroden. Durch Belichtung wird sie vergrößert; bei Ag-Elektroden mehr als bei Fe-Elektroden, da sich Ag leichter mit S verbindet als Fe. Diese Verb. wird eben durch Beleuchtung gefördert.

Der von Monckman (*Proc. R. S.* **46**, (1889) 143; *J. B.* **1889**, 286) beobachtete Einfluß des Lichtes auf die Leitfähigkeit des S zwischen Graphit-Elektroden wurde von Threlfall, Brearley u. Allen nicht bestätigt. — Ueber Leitfähigkeit des Schwefeldampfes s. S. 372.

S dient in den Volta'schen Elementen mit festen Elektrolyten gemischt mit Silber- und Kupfersulfiden als Elektrolyt zwischen einer Silber- und Kupferplatte. „Schwefelzellen". Bidwell (*Phil. Mag.* [5] **20**, (1885) 328; *Chem. N.* 52, (1885) 219; *J. B.* **1885**, 235). Ueber elektrochemisches Verhalten des Schwefels s. Küster u. Hommel (*Z. f. Elektrochem.* 8, (1902) 496; *C.-B.* **1902**, 2, 618). — Reflexion von Strahlen elektrischer Kraft an Schwefelplatten s. Klemenčič (*Ann.* (*Wied.*) **45**, (1892) 62; *J. B.* **1892**, 395).

Dielektrizitätskonstante K. — In den drei Hauptachsenrichtungen der Schwefelkristalle

	D_1	D_2	D_3
durch Versuche	4.773	3.970	3.811
nach der Lichttheorie	4.596	3.886	3.591

Boltzmann (*Wien. Acad. Ber.* (2. Abt.) **70**, (1874) 342; *J. B.* **1874**, 143). Bezogen auf Luft (= 1) 1.81. Rosetti (*N. Arch. ph. nat.* 52, (1875) 63; *J. B.* **1875**, 113). K = 2.88 bis 3.21, Wüllner (*J. B.* **1877**, 168); = 2.5793. Gordon (*Proc. R. S.* **28**, (1879) 155); = 2.4 Thomson (*Proc. R. S.* **46**, (1889) 292; *J. B.* **1889**, 306); beobachtet 2.69, ber. nach $K_S = \frac{\text{Mol. Gew.} \times K_H}{2} = 2.58$. Thwing (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 286; *J. B.* **1894**, 208); für Schwefelblumen und Stangenschwefel im Mittel 2.7. Lefebvre (*Compt. rend.* **113**, (1891) 689). K wächst mit der Intensität des elektrischen Feldes und liegt in nicht sehr intensiven Feldern zwischen 3.5 und 3.6. Cardani (*Acad. dei Lincei Rend.* [5] 1b, 48. 91; *J. B.* **1892**, 437). Steigt langsam mit der Temp.: der Temperaturkoeffizient beträgt $+ 2 \cdot 10^{-6}$ pro Grad. Threlfall, Brearley u. Allen (*Proc. R. S.* 56, (1894) 32; *J. B.* **1894**, 400). — Die Größe E, die zu K in der Beziehung steht $E = \frac{K + 2}{K - 1}$ ist aus Kondensatorversuchen erhalten worden zu 3.84, aus Beobachtung der dielektrischen Fernwkg.

zu 3.90, aus der elektromagnetischen Lichttheorie von MAXWELL zu 4.06. BOLTZMANN (*Wien. Acad. Ber.* (2. Abt.) **70**. (1874) 307; *Pogg.* **153**, (1874) 525; *J. B.* **1874**, 141); aus der elektromagnet. Lichttheorie von MAXWELL zu 4.27. SCHILLER (*Ann.* (*Wied.*) **152**, (1874) 535; *J. B.* **1874**, 141). — Schwefel ist für Röntgenstrahlen fast undurchlässig.

Spez. elektrischer Widerstand beträgt mindestens 10^{28} C. G. S.-Einheiten. Luftfeuchtigkeit vermindert den Widerstand, jedoch in geringerem Maße als bei Glas. Spez. Induktions-Kapizitäten bei 14°: „Alter" monokliner S: K = 3.162; do. mit 1.43 % unl. S: K = 3.510; do. mit 3.75 % unl. S: K = 3.75. THRELFALL, BREARLEY u. ALLEN (*Proc. R. S.* **56**, (1894) 35; *J. B.* **1894**, 400). — Elektrooptisch stark positiv, KERR (*Phil. Mag.* [5] **13**, (1883) 153).

S ist diamagnetisch. CARNELLEY (*Ber.* **12**, (1879) 1958; *Chem. N.* **40**, (1879) 183; *J. B.* **1879**, 19). Magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes für geschmolzenen S bei 114° und Na-Licht = 1.904. BECQUEREL (*Ann. chim. phys.* [5] **12**, (1877) 5; *J. B.* **1877**, 190).

2. *Spektrum etc.* 1. *Kontinuierliches Spektrum.* — Ein solches zeigt der an der Luft verbrennende Schwefel, SALET (*Compt. rend.* **68**, (1869) 404); ein viele Banden aufweisendes kontinuierliches Spektrum erhielt HARTLEY (*Phil. Trans. Roy. Soc.* (*London*) **105**, (1893) 161; *Chem. N.* **67**, (1893) 279; *J. B.* **1893**, 149) beim Erhitzen von S auf einem Cyanitblättchen im Knallgasgebläse. S. a. EVERSHED (*Phil. Mag.* [5] **39**, (1895) 460; *J. B.* **1895**, 220). — 2. *Diskontinuierliche Spektra.* — S gibt ein Spektrum erster Ordnung (Bandenspektrum) und ein Spektrum zweiter Ordnung (Linienspektrum). PLÜCKER u. HITTORF (*Proc. R. S.* **13**, (1864) 153; *Phil. Mag.* [4] **28**. (1864) 64; *J. B.* **1864**, 110); s. a. RANCKEN (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 86; *Dissertation Helsingfors* 1897). Daran schließen sich das Dissoziations- und Serienspektrum (s. u.); außerdem gibt es ein Absorptionsspektrum. a) *Bandenspektrum; Spektrum erster Ordnung, primäres Spektrum.* — Dasselbe entsteht durch schwache elektrische Entladungen im Rohr unter geringer Erwärmung, in Vakuumröhren unter dem Einfluß der Entladung des RUHMKORFF'schen Induktoriums ohne Einschaltung von Leydener Flaschen, durch Glühen des Schwefels in der Wasserstoffflamme. SALET (*Compt. rend.* **73**, (1871) 559); EDER u. VALENTA (*Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* **67**, 97; *C.-B.* **1898**, 2, 246). — Erstreckt sich über 98 Mikrometerteilstriche, zeigt 2 Maxima der Lichtstärke, das erste im Gelb rechts von der D-Linie, das zweite noch stärkere im Anfang von Blau nahe der F-Linie. Besonders stark sind bei dem durch elektrische Entladungen erzeugten Bandenspektrum Strahlen mit der Wellenlänge 406, 418, 431.5, 434.5, 448, 467, 504.5, 522, 526, 548, bei dem in der Wasserstoffflamme erzeugten Strahlen mit der Wellenlänge 396, 404, 408.5, 427, 431.5, 444.5, 457.5, 471, 498. SALET.

Die Flamme von H, der über erhitzten S geleitet ist, zeigt einen schön blauen Kern, welcher ein schwach unterbrochenes Spektrum mit zahllosen grünen, blauen und violetten Linien gibt, unter denen drei breite violette besonders hervortreten. MULDER (*J. pr. Chem.* **91**, (1864) 112; *J. B.* **1864**, 109). Läßt man Schwefeldampf oder SO_2 oder Schwefelsäuredampf in eine Wasserstoffflamme treten, so erscheint der innere Flammenkern schön blau und gibt etwa 20 fast gleich weit entfernte Linien im Grün und Blau, die nach der Seite des Violett sich in Streifen gruppieren. SALET. — Eine gegen kalte Körper brennende Wasserstoffflamme zeigt infolge des daran haftenden Staubes, welcher S oder leicht zersetzbare Schwefelverbindungen enthält, einen blauen Ring. Frische Bruchflächen oder zuvor in der Knallgasflamme geglühte Teile der Körper zeigen die Erscheinung nicht. Sie wird hervorgerufen durch S, Metallsulfide, H_2SO_4, durch leichter zersetzbare Sulfate. Die Knallgasflamme und die Flamme von A., CS_2, CO, Sumpfgas, Leuchtgas geben die Rk. nicht. BARETT (*Phil. Mag.* [4] **30**, (1865) 321; *J. B.* **1865**, 138). Die Wasserstoffflamme, welche blaue Färbung erhalten hat durch Brennen gegen die Oberfläche von konz. H_2SO_4 oder dadurch, daß sie abgekühlt wird durch feste Sulfate oder durch kalte Körper, an welchen sulfathaltiger Staub haftet, zeigt dasselbe Spektrum, wie beim Einführen von Schwefeldampf. SALET (*Bull. soc. chim.* [2] **11**, (1869) 302).

b) *Linienspektrum, Spektrum zweiter Ordnung, sekundäres Spektrum.* — Bildet sich bei sehr starken elektrischen Entladungen, SALET, in Vakuumröhren wie das Bandenspektrum, aber unter Einschaltung von Leydener Flaschen in den Stromkreis, EDER u. VALENTA; auch unter gewöhnlichen Druck- und Temp.-Verhältnissen, wenn man den Induktionsfunken unter Einschaltung eines Kondensators zwischen zwei Platindrähten oder Retortenkohlen, bedekt mit reinem, geschmolzenen und wieder erkalteten S über-

gehen läßt. Auf dieselbe Weise erhält man aus Metallsulfiden das charakteristische Linienspektrum des Schwefels. DE GRAMONT (*Compt. rend.* **119**, (1894) 68); s. a. VAN AUBEL (*J. de phys.* **1898**, Juliheft; *J. B.* **1898**, 120).

HASSELBERG (*N. Petersb. Acad. Bull.* 27, 97; *J. B.* **1881**, 120) hat ein früher von WÜLLNER (*Pogg.* **135**, (1868) 497) in einer Wasserstoffröhre gefundenes und als zweites Linienspektrum von H erklärtes Spektrum als dem S angehörig erkannt; Bestätigung einer Angabe von ANGSTRÖM (*Compt. rend.* **73**, (1871) 368; *J. B.* **1871**, 160). Das Auftreten des Schwefelspektrums in Spektralröhren ist nicht an eine Wasserstoffüllung derselben gebunden; findet sich auch in mit Luft gefüllten Röhren. HASSELBERG (*Ann. Wied.* [2] **15**, (1882) 45; *J. B.* **1882**, 183).

Die bei Verdünnung gebildeten Banden- und Linienspektren des Schwefels werden durch wachsenden Druck insofern geändert, daß bei größerer Dichte von Rot aus auch kontinuierliches Licht entsteht. CIAMICIAN (*Wien. Acad. Ber.* (2. Abt.) 77, (1878) 839; **78**, (1879) 867; *J. B.* **1878**, 174; **1879**, 163).

Unter dem Einfluß eines Elektromagneten erleidet das Spektrallicht starke Verminderung der Intensität, verschwindet sogar manchmal ganz. CHAUTARD (*Compt. rend.* **79**, (1874) 1123). Durch Einw. eines starken magnetischen Feldes auf die Entladungserscheinungen im GEISSLER-Rohr trat an Stelle der Banden ein glänzendes Linienspektrum. Gleichzeitig begann das Rohr in der Nähe der Kathode mit apfelgrüner Farbe zu fluoreszieren. VAN AUBEL (*J. de physique*, Juliheft 1898; *J. B.* **1898**, 120).

Das Linienspektrum, welches das durch die Entladung eines Induktionsstromes ohne Einschaltung einer Funkenstrecke erzeugte Bandenspektrum begleitet, wird von RUNGE u. PASCHEN (*Ann.* (*Wied.*) [2] **61**, (1897) 669; *C.-B.* **1898**, 1, 298) *Serienspektrum* genannt (analog dem bei O gefundenen und von SCHUSTER als Kompound-Linienspektrum bezeichneten Spektrum). Dasselbe entsteht deutlich, wenn in einer GEISSLER'schen Röhre durch Schwefelsäuredämpfe in O-Atmosphäre ein Induktionsfunken ohne Einschaltung einer Funkenstrecke durchschlägt. Die Hauptlinien treten auch schwach auf, wenn man S in der Röhre erhitzt und O oder SO_2 zuleitet. Die Linien bilden zwei Serien von TRIPLETS. — Nach EDER u. VALENTA (*Sitzungsber Akad. Wiss., Wien* **67**, 97; *C.-B.* **1898**, 2, 246) kommt dieses Spektrum höchtwahrscheinlich einer Sauerstoffverb. des Schwefels zu.

Dissoziationsspektrum s. DE GRAMONT (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **19**, (1898) 54).

c) *Das Absorptionsspektrum* des S ist von SALET (*Compt. rend.* **73**, (1871) 559; **74**, (1872) 865) und GERNEZ (*Compt. rend.* **74**, (1872) 804) beschrieben worden. Es entsteht nur bei überhitztem Schwefeldampf.

Reflektionsvermögen für Licht von der

Wellenlänge	bei 25°	bei 103°
6685	0.682	0.457
6080	0.651	—
5570	0.634	0.368
4920	0.571	0.332
4685	0.318	0.205
4500	0.163	0.094
4340	0.055	0.040

Dasselbe nimmt also mit steigender Temp. mit Verringerung der Wellenlänge des reflektierten Lichtstrahles ab. NICHOLS u. SNOW (*Phil. Mag.* [5] **32**, (1891) 401; *J. B.* **1891**, 324).

3. *Verhalten des geschmolzenen Schwefels.* a) *Abscheidung der verschiedenen Modifikationen des Schwefels aus dem geschmolzenen Schwefel.* 1. *Allgemeines.* — Erhitzt man geschmolzenen S bedeutend über seinen Schmp. (vgl. die Tabellen S. 341 u. S. 345), so geht er aus dem öligen in einen zähen, terpentinartigen Zustand über, wird dunkel rotbraun und ist nur noch in dünnen Schichten durchsichtig. Bei noch höherer Temp. bis zu seinem Sdp. wird er wieder flüssiger, doch nicht so flüssig, wie unter 120°, und durchsichtiger, behält jedoch seine braunrote Farbe. Bei hinlänglich langsamer Abkühlung erstarrt er zu gewöhnlichem α-Schwefel; gießt man aber den zähen oder besser noch bei stärkerer Hitze wieder dünnflüssiger gewordenen S in möglichst kaltes W., so bildet es eine weiche, elastische Masse, welche erst nach mehreren Tagen erhärtet. —

Aus geschmolzenem S scheiden sich in der Regel Kristalle von β-Schwefel ab, bei 90° bilden sich in überschmolzenem S Kristalle von α-Schwefel. Man bringt 150 bis 200 gr gewöhnlichen raffinierten, oder besser aus CS_2 umkristallisierten Schwefel in einen Kolben, der damit nach dem Schmelzen bis an den Hals gefüllt wird, zieht den oberen Teil des Halses zu einer kapillaren, offenen Röhre aus, die man mehrfach

auf- und nieder biegt, schmilzt den S im Oelbade bei 120° und bringt den Kolben in ein Gefäß mit W. von 95°. Bei dieser Temp. bleibt der S stundenlang flüssig; bei sehr langsamem Erkalten beginnen bei etwa 90° durchsichtige Kristalle von gleichem spez. Gewicht wie die Fl. sich zu bilden; wenn dieselben groß genug sind, dreht man rasch den Kolben um, so daß die Fl. in den Hals tritt, wo sie sofort erstarrt und die Kristalle ganz oder fast ganz frei läßt. Ein Zusatz von zwei bis drei Tropfen CS_2 zum Schwefel vor dem Schmelzen begünstigt die Kristallbildung, ist aber nicht notwendig. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **66**, (1868) 746; *J. B.* **1868**, 150). — In ähnlicher Weise ist vielleicht der rhombisch kristallisierte „*Jungfernschwefel*“ entstanden, den ULRICH (*Jahresber. d. Hannov. naturh. Ges.* **1869**, 35) unter der Decke von Erzrösthaufen fand, während er auf der Oberfläche der Haufen unzweifelhaft durch Sublimation entstandene rhombische Kristalle beobachtete. S. auch FRITZSCHE (S. 338). — VOM RATH u. SILVESTRI (*Ber.* **7**, (1874) 82; *Pogg.* Ergänzungsbd. **6**, (1873) 349) fanden in einer bedeutenden Schwefelmasse in Sicilien 5 bis 6 cm lange rhombische Kristalle, die nicht von der Disgregation monokliner Kristalle herrührten, sondern direkt aus der geschmolzenen Schwefelmasse auskristallisiert sind, indem diese in vollkommener Ruhe und vor Wärmeausstrahlung geschützt noch weit unterhalb des Schmelzp. flüssig geblieben zu sein schien. — Der S erstarrt nur dann monoklin, wenn ein Ueberschuß von geschmolzenem S vorhanden ist, sonst rhombisch. BRAME (*Compt. rend.* **33**, (1851) 538; *J. B.* **1851**, 313).

Je nach der Temp., auf die der geschmolzene S erhitzt war und je nachdem er langsam oder schneller abgekühlt wird, bilden sich verschiedene Modifikationen: 1. *rhombischer S*, am besten bei langsamer Erwärmung und Abkühlung im Trockenkasten; 2. *monokliner prismatischer S* wird schwer erhalten, am besten, wenn die Temp. unter 120° bleibt. 3. *Konzentrisch schaliger S*, nur im polarisierten Licht erkennbar, bildet sich in schnell gekühlten, vorher auf 125—150° erhitzten Präparaten, aber auch spontan in unterkühlter Schmelze; geht bei gewöhnlicher Temp. oder in CS_2 gel., in rhombischen S über. 4. *Radialfaseriger monokliner S* in farblosen seidenglänzenden Aggregaten bildet sich aus langsam abgekühlter, unterkühlter und plötzlich erschütterter Schmelze oder in stark erhitzten und schnell gekühlten Präparaten. 5. *Radialfaseriger rhombischer S*, nahezu farblos oder milchig getrübt, mit schwacher Doppelbrechung, bildet sich nur in auf etwa 160° erhitztem und schnell gekühltem S; wird ebenso zu rhombischem S wie die übrigen Modifikationen. 6. *Trichitischer S* ist sehr unbeständig und entsteht in stark, bis zur deutlichen Bräunung erhitzten und schnell gekühlten Präparaten. Braune Kristalle, sternförmig faserige, wirbelartig gedreht erscheinende Aggregate, am Rande mit feinsten Fädchen und Fäserchen. — Die Tatsache, daß aus der Schmelze soviele Modifikationen entstehen können, erklärt folgende Erscheinungen: 1. Die verschiedenen für den Erstarrungspunkt gefundenen Werte. 2. Der Schmp. muß schwanken und ist nicht immer gleich dem Erstarrungspunkt, da sich beim Erwärmen die unbeständigen Modifikationen in die monokline prismatische Form umändern, der Schmp. aber durch den beigemengten amorphen S herabgedrückt wird. 3. Die Verschiedenheit der Kristallisationsgeschwindigkeit. BRAUNS (*Verh. d. Vers. deutscher Naturforscher und Aerzte* **1899**, II. 189; *C.-B.* **1900**, 2, 541).

Bringt man in eine gesättigte Schwefellsg. oder in überschmolzenen S einen rhombischen oder monoklinen Kristall, erhält man willkürlich Kristallisation nach der rhombischen oder monoklinen Form. Bei Berührung der beiden zunächst durchsichtigen Formen werden die Prismen allmählich undurchsichtig und verwandeln sich nach und nach in rhombische Kristalle. — Die rhombische Kristallisation ist von Volumverminderung begleitet. — Durch Reiben zweier Körper innerhalb der geschmolzenen Masse erhält man stets die prismatische Form. GERNEZ (*Compt. rend.* **83**, (1876) 217; *J. B.* **1876**, 173).

Die Menge des beim Erhitzen flüssigen Schwefels gebildeten amorphen

Schwefels erreicht nicht bei ca. 170° einen Grenzzustand (BERTHELOT; *J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 360), sondern wächst bis 220° beständig und scheint zwischen 220° und 448° ziemlich konstant (über 30 %) zu sein. Die mit dem Uebergang verbundene Wärmeabsorption tritt bei 162.5° und darüber auf, und die Fl. wird gleichzeitig dickflüssig. Die Temp. fällt hierbei auf 162°; der Uebergang liegt also nicht höher als 162°. Da nach KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 369; *Z. phys. Chem.* **29**, (1899) 337), der bei 448° gefundene Gehalt an amorphem S nicht 34.2 % übersteigt, scheinen beide Körper durch ein langes Temp.-Intervall nebeneinander bestehen zu können, indem sich zwischen den beiden chemisch verschiedenen Körpern (amorpher und flüssiger S) ein chemisches Gleichgewichtsverhältnis herstellt. SCHAUM (*Ann.* **308**, (1900) 18; *Z. phys. Chem.* **33**, (1900) 382). SMITH u. HOLMES. Dies geht auch daraus hervor, daß sich die Menge des amorphen Schwefels beim Abkühlen langsam vermindert, so daß die umkehrbare Rk.: S (flüssig, lösl.) $\rightleftarrows$ S (flüssig, amorph) stattfindet. KÜSTER, SCHAUM. Da die gebildete Menge bei Temp.-Erhöhung zu, beim Abkühlen abnimmt, ist die Umwandlung in amorphen S endotherm. — *Aeltere Angaben* weiter unten.

Nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **80**, (1875) 515; *J. B.* **1875**, 85) entbindet α-S bei der Umwandlung in unl. festen S Wärme unterhalb 18°, gibt keine thermische Wrkg. gegen 18°, bindet Wärme oberhalb 18° bis gegen den Schmp. 113° und wahrscheinlich im fl. Zustand bis gegen 160°. Bei 160° findet die Umwandlung des gewöhnlichen fl. Schwefels in unl. fl. unter Wärmeentw. statt. Die Aenderungen sind verknüpft mit einer ungleichen Aenderung der Wärmekapazität der beiden Schwefelmodifikationen mit der Temp. Die B. und Beständigkeit des γ-Schwefels hängt ab von dem Zeichen der Wärmeentbindung während der Rk.: bei 160° und darüber bildet er sich unter Wärmeentbindung, gegen 18° und darunter bildet er sich unbeschränkt, da seine B. unter Wärmeentbindung stattfinden würde; zwischen 160° und 18° wird er von selbst zerstört unter Wärmeentbindung. —

Die Menge des gebildeten unl. Schwefels hängt wesentlich ab von der An- oder Abwesenheit gewisser Stoffe. Luft, SO_2, HCl durch den geschmolzenen S geleitet oder $H_4P_2O_7$ erhöhen die Ausbeute bis auf 38 % (Luft); festes Alkali, N, CO_2 vermindern sie bedeutend, H_2S fast vollständig, NH_3 vollständig. In der Lsg. schon entstandener amorpher S wird durch die letztgenannten Stoffe auf die ihnen eigentümlichen Minima herabgesetzt; nur CO_2 vermag den durch $H_4P_2O_7$ erzeugten hohen Prozentsatz γ-S nicht zu verringern. Luft und SO_2 bringen die durch CO_2 stark herabgedrückte Menge γ-S auf das für sie charakteristische Maximum.

Wird durch Umkristallisieren aus CS_2 gereinigter S im offenen, von Schwefeldämpfen umspülten Rohr 1 ½ bis 2 Stunden auf 448° erhitzt und dann durch Zerbrechen des Rohres in Eis plötzlich abgekühlt, so bilden sich meist etwa 31 % amorpher S. Die gebildete Menge ist abhängig von der Zeit, welche zwischen dem Umkristallisieren des verwendeten S in CS_2 und dem Beginnen des Erhitzens verstreicht, ferner von der Dauer des Erhitzens. Dasselbe Material lieferte nach 8stündigem Erhitzen nur 2.6 % γ-S. Diese Differenzen werden durch Spuren SO_2 bedingt, die beim längeren Erhitzen entweichen.

Die Erniedrigung des Schmp. des reinen S ist proportional der im Moment des Erstarrens im fl. S vorhandenen Menge amorphen Schwefels. SMITH u. HOLMES.

Aeltere Angaben über die Bildung amorphen Schwefels beim Erhitzen: Die B. beginnt oberhalb 120°, BRODIE (*Proc. R. S.* 7, (1856) 24), bei 150°, DEVILLE (*Compt. rend.* **26**, (1848) 117), bei 155°, BERTHELOT. Um eine möglichst viel weichen und unl. S enthaltende und daher lange zäh bleibende M. zu erhalten, muß man bis zur Dünnflüssigkeit erhitzen, da dann durch feinere Zerteilung in viel kaltem W. eine raschere Abkühlung und daher weniger Rückbildung von rhombischem S stattfindet. Man erhitzt am zweckmäßigsten auf 230 bis 260° DUMAS, auf 260° CH. DEVILLE, nahe zum Sdp., BRODIE. Man erhält am meisten unl. S durch langes Schmelzen bei 360° und rasches Abkühlen. SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Ber.* 2, 200; *J. B.* **1847** u. **1848**, 366). Langdauerndes Schmelzen ist überflüssig. DUMAS; CH. DEVILLE. — Die bei 155° in geringem Grade beginnende B. unl. Schwefels findet von 170° an in höherem Maße statt; dies scheint die eigentliche Bildungstemp. dieser Modifikation zu sein, die aber auch bei höheren Temperaturen sich nicht umändert. Durch bloßes Eingießen in kaltes W. erhält man in der Regel nicht mehr als 30 bis 40 % (35 % CH. DEVILLE, bis 46 % MAGNUS u. WEBER) unl. S, da das Innere der Masse sich zu langsam abkühlt. Durch Zerteilen in feine Fäden oder Körner erreicht man einen Gehalt bis zu 61 %, durch Eingießen in Ae. bis zu 71 %. Gießt man den S brennend ins W. (wobei die sich bildende SO_2 zur Mitwrkg. gelangt) und zerteilt ihn in sehr feine Körner, so enthält

er noch mehr unl. S, der sich aber in wenigen Tagen zum großen Teil in lösl. umwandelt. Man vermeidet dies durch Aufbewahren unter rauchender HNO_3 oder SO_2; erstere bewirkt einen bleibenden Gehalt von 75, letztere von 86%. Zusatz von J zum schmelzenden S bewirkt in geringerem Grade ebenfalls eine Vermehrung des unl. Schwefels und B. desselben schon bei 155°. BERTHELOT.

2. *Viskosität.* — Beim Erhitzen des geschmolzenen Schwefels steigt zunächst die Flüssigkeit der Schmelze. Viskositätserhöhung tritt zuerst bei 159.5° auf. SMITH u. HOLMES (*Z. phys. Chem.* **52**, (1905) 602; *J. Americ. Chem. Soc.* **27**, (1905) 797; *C.-B.* **1905**, 2, 601). Bei 160° fängt der S an, dick und rot zu werden; zwischen 220 und 250° ist er so dick, daß er beim Umkehren des Gefäßes nicht ausfließt und erscheint rotbraun. DUMAS. Das Dickwerden erfolgt erst nahe bei 260°. Beim Erhitzen des geschmolzenen S bleibt seine Temp. einige Zeit zwischen 250 und 260° stationär, worauf sie um so rascher steigt; umgekehrt kühlt sich über 260° erhitzter S anfangs ziemlich regelmäßig ab; nach dem Erkalten bis zu 260° wird plötzlich seine Temp. einige Minuten hindurch stationär und oscilliert innerhalb weniger Grade auf und ab; hierauf sinkt sie regelmäßig. Also macht der S bei seinem Uebergange aus dem öligen in den dickflüssigen Zustand Wärme latent. FRANKENHEIM. Hiervon abweichende Resultate von MARX s. (*Schw.* **60**, 1). Auch SMITH u. HOLMES fanden keinen Anhaltspunkt für die Annahme von FRANKENHEIM's Uebergangspunkt. — Beim Erhitzen von S findet Beschleunigung der Erhitzung statt zwischen 130 und 160°, Gleichmäßigkeit statt Verlangsamung, zusammentreffend mit dem Maximum der Verdickung, zwischen 180 und 230°, beim Abkühlen aber, nicht in Uebereinstimmung hiermit, starke Verlangsamung der Abkühlung von 180 bis unterhalb 170° und von etwa 150° bis 145°, eine Beschleunigung derselben zwischen 165 und 160°. CH. DEVILLE. [Die Zahlen sind den Tabellen entnommen, von denen die weiteren Angaben DEVILLE's zum Teil abweichen.] —

Minimum,	Maximum der Viskosität
bei 157° bis 160°	gegen 195° PISATI (*Gaz. chim.* **7**, (1877) 337; *J.B.* **1877**, 98)
„ 156° „ 157°	162° BRUNHES u. DUSSY (*Compt. rend.* **118**, (1894) 1045; *C.-B.* **1894**, 1, 1139)
„ 155°	zwischen 168° und 250° SCHAUM (*L. A.* **308**, 18; *C.-B.* **1899**, 2, 578)
—	„ 170° und 220° SMITH u. HOLMES.

Oberhalb 250° wird der S ganz dünnflüssig DUMAS; SCHAUM; nach OSSAN schon bei 207°.5. Ist der Schwefel durch längeres Erhitzen bei 300° völlig in den braunroten Zustand übergegangen, und kühlt man ihn dann rasch ab, so geht er nicht durch den dicklichen Zustand hindurch, und zeigt eine regelmäßige Temperaturabnahme; aber bei langsamer Abkühlung wird er dickflüssig mit gleichzeitiger Unterbrechung der Temperaturabnahme. FRANKENHEIM. —

Destillierter S zeigt keinen scharfen Anfang des Dickflüssigwerdens, noch bemerkenswerte Wärmeabsorption und scheint deshalb mehr als kristallisierter S zur Ueberhitzung geneigt zu sein.

Die Erscheinungen der Viskosität und Wärmeabsorption treten genau in der gleichen Weise und bei der gleichen Temp. auf, gleichgültig, ob der S vorher mit NH_3 behandelt worden war, um die B. unl. Schwefels beim Abkühlen zu vermeiden oder nicht.

Schwefel existiert in zwei fl. Zuständen, welche teilweise, aber nur teilweise mischbar sind, nämlich als S_λ, der zwischen dem Schmp. und 160° vorherrscht und als S_μ oberhalb 160°. Bei aufsteigender Temp. bedingt die Sättigung des ersteren mit dem letzteren die Ausscheidung der neuen Phase und umgekehrt.

Die beiden Schwefelarten haben in Triphenylmethan und anderen Lösungsmitteln zwei unabhängige Löslichkeitskurven. Die Löslichkeit von gelbem dünnflüssigem Schwefel(S_λ) nimmt zu, die von braunem, dickflüssigem Schwefel(S_μ) nimmt ab mit zunehmender Temp. Die Ausdehnung von S_λ nimmt rasch von 154° bis 160° ab, die von S_μ nimmt rasch von 160° an zu. — Wird reiner, frisch dest. S in einem Reagenzglase geschmolzen und erhitzt, bis er viskos wird, so kann die Trennung in zwei Phasen beim Abkühlen leicht beobachtet werden; der untere Teil geht zuerst in die blaßgelbe Form über. Die zuerst sehr deutliche Grenze zwischen

diesem Anteil und der dunkelbraunen Modifikation steigt in dem Rohre allmählich in die Höhe und wird bald undeutlich, kann bei Konstanthaltung der Temp. 158° bis 160° längere Zeit beobachtet werden. SMITH u. HOLMES. — MALUS (*Ann. Chim. Phys.* [7] **24**, 491; *Compt. rend.* **130**, (1900) 1708; *C.-B.* **1900**, 2, 237; **1902**, 1, 169) nimmt an, daß der überschmolzene S drei Zustände annehmen kann: S_1 bildet sich bei 10 bis 15 Min. langem Erhitzen von reinem S auf 357°; charakterisiert durch bei hoher Temp. schwarzer, beim Erkalten heller werdende Farbe. Im Schmelzbade bei 100°: honiggelbe Farbe; außerordentliche Zähigkeit, bedingt durch Ggw. von SO_2; entwickelt Blasen; Erstarrungsgeschwindigkeit hängt von der Dauer des Verweilens im Schmelzbade ab. S_2 wird erhalten durch dreistündiges oder längeres Erhitzen von S auf 357°; hat hellere Farbe als S_1, entwickelt keine Gasblasen, ist bei 100° nicht zähe; Erstarrungsgeschwindigkeit unabhängig von der Dauer des Verweilens im Schmelzbade. Bei längerem Erhitzen auf 300° geht S_1 in S_2 über. S_2' entsteht durch 5stündiges Verweilen von S_1 im Ueberschmelzungsbade bei 100°; zeigt alle Eigenschaften von S_2 mit dem einzigen Unterschiede, daß er durch kurzes Erhitzes auf 185° die Form S_1 annimmt.

Glasiger S entsteht nach DUSSY (*Compt. rend.* **123**, (1896) 305; *J. B.* **1897**, 503) beim Erhitzen des flüssigen Schwefels auf 157° bis 175°. Beim plötzlichen Eintauchen einer auf 200° bis 220° erhitzten Schmelze in k. W. besteht der S nach dem Erkalten aus drei Schichten: einer äußeren aus weichem, einer mittleren aus glasigem und einer inneren aus prismatischem S.

Nach MAGNUS u. WEBER (*Pogg.* **99**, (1856) 145) beruht der zähe elastische Zustand des erhitzten und gekühlten Schwefels auf seinem Gehalt an weichem, vorübergehend in CS_2 lösl. S. Nach SMITH u. HOLMES ist der Gehalt an amorphem S nicht maßgebend für die größere oder geringere Beweglichkeit der Schmelze, da durch NH_3-Gas von amorphem S befreiter, geschmolzener S wie gewöhnlicher S bei 170—220° dickflüssig, beim Erkalten wieder dünnflüssig wird und schließlich monoklin erstarrt. — Der weiche, amorphe Schwefel besteht aus Teilchen, die sich im „Utrikularzustande" befinden. BRAME (*Compt. rend.* **33**, (1851) 538; *Instit.* **1851**, 394; *J. B.* **1851**, 314).

Spez. Gew. des S in dickfl. Zustande 1.751. OSANN. *Ausdehnungskoeffizient*, *Kapillarität* des überschmolzenen Schwefels: s. bei geschmolzenem Schwefel. — Die Ausdehnungskoeffizienten für kleine Temp.-Intervalle zwischen 154° und 170°, also zu beiden Seiten des Uebergangspunktes sind von SMITH u. HOLMES bestimmt worden. Nach diesen wird der Punkt der geringsten Ausdehnung (160°) durch die Auflösung von Triphenylmethan in S für je 1 % durchschnittlich um 2.8° nach oben gerückt.

Spez. Wärme des viskosen S ist größer als die des flüssigen: sie beträgt

zwischen	160—201°	160—232.8°	160—264°	201—232.8°	232.8—264°
im Mittel	0.279	0.300	0.300	0.331	0.324

Der durch Erhitzen von Schwefelblumen erhaltene in CS_2 unl. S zeigt unabhängig von der vorhergehenden Erhitzungstemperatur den konstanten Erstarrungspunkt 114.3°. GERNEZ (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1152). Die zähe gekühlte Schwefelmasse erhärtet nach einiger Zeit von selbst. Die Erhärtung findet vom Innern aus statt; sie wird befördert durch Kneten, durch Eintauchen in kochendes W., durch das Sonnenlicht. DAGUIN (*Compt. rend.* **20**, (1845) 1667), durch die chemisch wirksamen Strahlen des Sonnenlichtes, BRAME (*Inst.* **1853**, 305; *J. B.* **1853**, 323), durch Uebergießen mit CS_2, MAGNUS. — Der erhärtete S schmilzt bei 112°, vorher zäh und durchsichtig werdend. BRODIE. Der plastische S hat keinen bestimmten *Schmp.* Durch Erhöhung der Temp. wird die Viskosität vermindert und die Tendenz zum Uebergang in die kristallinische Form erhöht. Es wird durch Anwendung von Wärme ein Gleichgewichtszustand herbeigeführt, einerlei ob man vom rhombischen oder plastischen S ausgeht. KASTLE u. KELLEY (*Americ. Chem. J.* **32**, (1904) 483; *C.-B.* **1905**, 1, 5).

3. *Uebergang des zähen in kristallinischen Schwefel.* — Bringt man den zähen S in ein Dampfbad, welches die eingetauchten Gegenstände auf 98° zu erwärmen vermag, so erwärmt er sich von 93° an sehr rasch bis auf 110° und ist dann hart und in den kristallinischen Zustand übergegangen. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **76**, (1841) 206; *Pogg.* **53**, (1841) 266). — Läßt man den in der Hitze zähen S in Oel fallen, so bedeckt er sich mit ausgebildeten Kristallen und wird undurchsichtig. FRITZSCHE. Die Dauer dieses Ueberganges erreicht nach GERNEZ (*Compt. rend.* **95**, (1882) 1278; **97**, (1883) 1298, 1366, 1433, 1477; **98**, (1884) 144; **100**, (1885) 1584) für bei 170° geschmolzenen S ein Maximum, weil nach BERTHELOT bei 170° die größte Menge unl. S gebildet wird. Nach

Kastle u. Kelley wandeln sich alle unterhalb 200° in W. ausgegossenen Schwefelproben mit nicht meßbarer Geschwindigkeit um. Diese ist für bei höheren Tempp. ausgegossene Schwefelproben von dieser Temp. abhängig, wächst mit der Temp., bei der der plastische S aufbewahrt wurde und verringert sich mit dem Grade der Ueberkühlung. Sie wird vergrößert durch NH_3, A., Br, ferner durch mechanischen Zug; verlangsamt durch J. — Plastischer S wird von Br rascher und unter geringerer Wärmeentw. aufgelöst als rhombischer S. Wird α-S und Br in bestimmten Verhältnissen gemischt, steigt die Temp. um etwa 20°, zum Teil infolge Umwandlung des kristallisierten Schwefels in plastischen. Hannay (*J. Chem. Soc. (London)* **33**, (1878) 284; *Chem. N.* **37**, (1878) 212).

b) *Erstarrungspunkt und Erstarrungsdauer.* — Der *Erstarrungspunkt* des geschmolzenen Schwefels ist nicht konstant, da infolge der verschiedenen Temperaturen, denen der geschmolzene S ausgesetzt ist, beim Erstarren die scheinbar homogene Masse ein Gemisch der lösl. und unl. Modifikation ist. Die Konz., d. h. das Verhältnis des lösl. Schwefels zum gesamten und damit der Erstarrungspunkt sind abhängig von der Temp. des Schmelzbades, der Erhitzungsdauer der fl. Schmelze und der Ueberkaltungsdauer. Gernez (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1153); Duhem (*Z. phys. Chem.* **23**, (1897) 224); Smith u. Holmes (*daselbst* **42**, (1903) 475); s. a. Dussy (*Compt. rend.* **123**, (1896) 305; *C.-B.* **1896**, 2, 622).

E = 113°, Marchand (*J. prakt. Chem.* **25**, (1842) 395);
= 113.6°, Regnault (*Ann.* [3] **46**, (1856) 257).

Gernez fand für eine vorhergehende Erhitzungstemp.

t = 121°,	E = 117.4°
„ = 144°,	„ = 113.4°
„ = 170°, (5 Min.)	„ = 112.2°
„ = 200 bis 447°,	„ = 114.4°

Schwefelblumen, Stangenschwefel und weicher S stehen in ihrem Verhalten zwischen rhombischem und unl. S.

Nach Smith u. Holmes liegt der ideale E. bei 119°.25; die atomare Erniedrigung (32 g amorpher S gel. in 100 g) beträgt 42°.5. Der geschmolzene Schwefel kann weit unter seinem Schmp. fl. bleiben. Er läßt sich durch Eintauchen in sd. W. flüssig erhalten und erstarrt dann nur durch Berührung mit festem S oder durch Reiben des Gefäßes mit einem festen Körper. Gernez (*Compt. rend.* **63**, (1866) 217; *J. B.* **1866**, 30). Er bleibt noch unter 95° lange flüssig. Schützenberger (s. S. 366). — Kleine Mengen bleiben oft noch bei gewöhnlicher Temp. flüssig. — Der S fängt zwischen 109 und 108° zu erstarren an. Dumas. — Seine Temp. sinkt während des Erstarrens auf 99 oder 100° und steigt wieder auf 109.4 bis 110°. Marx (*Schw.* **60**, 1). — Größere Massen des geschmolzenen Schwefels können anfangs bis auf 108 und selbst 105° abkühlen; so wie jedoch das Erstarren beginnt, steigt ihre Temperatur auf 112° und bleibt so, bis alles fest geworden ist. Frankenheim. Das Erstarren erfolgt bei 111.5°; ist es beendigt, und die Temp. des Schwefels schon etwas darunter gesunken, so steigt diese oft plötzlich wieder auf 111.5°. Marchand u. Scheerer. — S. auch Bellani (*N. Quart. J. of Sc.* 2, 469), Frankenheim (*J. pr. Chem.* **16**, (1838) 7).

Der *Erstarrungspunkt* der aus β-Schwefel erhaltenen Schmelze hängt von dem vorhergehenden Zustand ab; aus unl. S gebildeter β-Schwefel verhält sich wie dieser. Durch wiederholtes Schmelzen bei Temperaturen nahe dem Schmp. und Erstarren wird der Erstarrungspunkt um mehr als 1° erhöht. Bei aus α-Schwefel gebildetem β-Schwefel hängt der Erstarrungspunkt von der vorhergehenden Erhitzungstemperatur ab. Wurde der β-Schwefel aus auf 170° erhitztem α-Schwefel gebildet, bei 120 oder 123° mehrmals geschmolzen und erstarren gelassen, so steigt der Erstarrungs-

punkt regelmäßig bei jedem Male und erreicht, nach genügend oft wiederholtem Schmelzen und Erstarren den regelmäßig wiederkehrenden E. = 117.4°. Gernez (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1153). Weiteres, auch über Erstarrungsdauer s. α-Schwefel.

Die *Erstarrungsdauer* steigt bis zu einem gewissen Grenzwert mit der Erhitzungsdauer des flüssigen Schwefels und der Höhe der Schmelztemp. und fällt dann wieder. Gernez (*Compt. rend.* **97**, (1883) 1298; *Ber.* **14**, (1884) R. 4 und 5); Smith u. Holmes (*Z. phys. Chem.* **42**, (1903) 475). Eine Reihe von aufeinanderfolgenden Schmelzungen und Erstarrungen unter identischen Temp.-Bedingungen vergrößert die Konz. im überkalteten fl. Schwefel und die Erstarrungsdauer, solange die Konz. einen gewissen Grenzwert nicht überschreitet. Duhem (*Z. phys. Chem.* **23**, (1897) 254). Sie variiert mit der Ueberkaltungsdauer, Smith u. Holmes, fällt dem Grade der Ueberkaltung proportional, Tammann (*Z. phys. Chem.* **23**, (1897) 326; *C.-B.* **1897**, 2, 249). Geschmolzener S erstarrt immer monoklin; beim Einbringen eines rhombischen oder monoklinen Kristalls rhombisch, bzw. monoklin. Die Erstarrungsdauer in rhombischen Kristallen ist bedeutend größer als die in monoklinen Kristallen. War der geschmolzene S fünf Min. in einem Schmelzbade bei 129.5°, dann 15 Min. in einem Bade von 80.9°, betrug die Erstarrungsdauer beim Einwerfen eines rhombischen Kristalles 7.50 Sek., eines monoklinen Kristalles 0.20 Sek. Gernez. Die feinen Tropfen, welche sich aus Schwefeldampf an eine Glasplatte ansetzen, erstarren in der Ruhe erst nach mehreren Tagen zu glatten Kugeln, und auf diese Weise entstehen auch die Schwefelblumen; aber beim Erschüttern oder Aussetzen an das Licht erstarren sie in einigen Stunden unter Ausbreitung auf der Glasplatte zu undurchsichtigen Halbkugeln, die mit Kristallspitzen, der rhombischen Pyramide angehörend, bedeckt sind. Beim Benetzen der Glasplatte mit Oel entstehen größere Kristalle und schneller. Fritzsche (*Pogg.* **42**, (1837) 453). — Der nicht über 115° erhitzte geschmolzene α-Schwefel bleibt beim Erstarren eine Zeit lang durchsichtig. Schon unter seinem Schmp., bei 100 bis 114.5°, wird er teilweise, bei hinlänglich langem Erhitzen besonders des gepulverten Schwefels vollständig, in β-Schwefel umgewandelt, der erst bei 120° schmilzt; bei stärkerem Erhitzen sinkt der Schmp. auf 111°. Erhitzt man einen rhombischen Schwefelkristall längere Zeit auf 110°, so wird er undurchsichtig und an den Kanten abgerundet. Brodie. Die Umwandlungen durch stärkeres Erhitzen und sonstige Einwirkungen s. bei den folgenden Modifikationen.

c) *Spezifisches Gewicht.* (Vgl. auch S. 339.) — Bei 115° ist das spez. Gew. des geschmolzenen Schwefels = 1.8026, des festen = 1.892 Kopp. Für geschmolzenen S fanden Ossan (*Pogg.* Anm. 31 (1834) 33) = 1.927; Vincentini u. Omodei (*J. B.* **1888**, 155) bei 113° = 1.8114; Arons (*Ann.* (*Wied.*) [2] **53**, (1894) 106) = 1.811; Ramsay (*J. Chem. Soc.* (*London*) **35**, (1879) 463; *J. B.* **1879**, 45) bei 446° = 1.4799.

Spez. Volum des flüssigen Schwefels, erhalten durch langsames Abkühlen des geschmolzenen Schwefels als dünn sirupartige, hellgelbe Masse, bezogen auf das Vol. des flüssigen Schwefels bei 120° = 1.0000, ist nach Toepler (*Ann.* (*Wied.*) [2], **47**, (1892) 169; *J. B.* **1892**, 152)

bei	−20	±0	+20	40	60	80	100	120	140°
	0.935	0.943	0.951	0.960	0.969	0.979	0.9889	1.0000	1.0117

beim Sdp. = 0.6757. Drugman u. Ramsay (*J. Americ. Chem. Soc.* **17**, (1895) 1228). — Flüssigkeitsvol., bezogen auf 10000 Vol. in Gasform bei 0° = 19.39. Ramsay.

Ausdehnungskoeffizient des flüssigen Schwefels nach Toepler:

von −20° bis 0° = 0.00041, von 20° bis 40° = 0.00046
„ 0° „ +20° = 0.00043, „ 40° „ 60° = 0.00049

bei 113° = 0.0003540. Vincentini u. Omodei.

1 g S dehnt sich beim Schmelzen um 0.0287 ccm = 5.5% aus. Toepler. Ausdehnungskoeff. für Tempp. über 100° nach Moitessier (*Memoires de l'Acad. des sciences et*

lettres de Montpellier, Sect. des sciences 6, 1er fascicule (**1864**) 107; *J. B.* **1866**, 27) bestätigt von Scichilone (*Gaz. chim.* 7, (1877) 501; *J. B.* 1877, 98):

110 bis 120°	0.000551		225 bis 250°	0.000338
120 „ 140	0.000490		250 „ 275	0.000356
140 „ 160	0.000380		275 „ 300	0.000374
160 „ 180	0.000210		300 „ 350	0.000401
180 „ 200	0.000262		350 „ 400	0.000437
200 „ 225	0.000320		400 „ 440	0.000469

Danach nimmt der Ausdehnungskoeff. bis 170° ab, dann normal wieder zu.

Nach Despretz (*Compt. rend.* 7, (1838) 590) ist die Ausdehnung zwischen 150° und 200° am schwächsten. Deville u. Berthelot bringen dies mit der bei ungefähr derselben Temp. vorzugsweise stattfindenden B. von weichem S in Beziehung (s. γ-S). Kopp (*Ann.* **93**, (1855) 129) fand den Ausdehnungskoeff. zwischen 126° und 152° gleichförmig, Pisati (*Gaz. chim.* **4**, (1874) 29 u. 7, (1877) 337; *Ber.* 7, (1874) 361; *J. B.* **1877**, 97) bis 150° sehr wenig, zwischen 150° und 160° rasch und bedeutend abnehmend, zwischen 160° und 300° sehr langsam wachsend, so daß bei 300° der Wert von 150° noch nicht wieder erreicht ist; Minimum liegt zwischen 160 und 165°. Für sehr hohe Tempp. wiesen Deville u. Troost und V. u. C. Meyer die Unveränderlichkeit des Ausdehnungskoeff. nach. (*Ber.* **13**, (1880) 2019).

Auch die *Steighöhe in Kapillaren* zeigt bei 157° bis 160° ein Minimum, bei ca. 170° ein Maximum, Pisati (*Gaz. chim.* 7, (1877) 337; *J. B.* **1877**, 98); sie zeigt ein anormales Verhalten infolge Veränderung der Molekulargröße des Schwefels, Schall (*Ber.* **17** (1884), 2555). Das Kapillaritätsäquivalent entspricht dem Wafferstoffwert 5.5 H, Schiff (*J. B.* **1884**, 103). — *Elektrische Eigenschaften* des geschmolzenen Schwefels s. S. 362.

4. *Siedepunkt des Schwefels, Farbe des Dampfes, Dampfspannung.* —

Siedepunkt	Druck	Beobachter
440°	760 mm	Dumas (*Ann. Chim. Phys.* **50**, (1832) 175).
448.4°	760 „	Regnault (*Mém. Acad. Sci.* **26**, (1862) 526; *J. B.* **1863**, 65).
450°	779.89 „	(Regnault)
447°	760 „	Hittorf (*Pogg.* **126**, (1865) 196; *J. B.* **1865**, 130).
440°	760 „	Dumas.
446 bis 451°	760 „	Carnelley u. Williams (*J. Chem. Soc.* (*London*) **33**, (1878) 281; *Polyt. J.* **230**, (1878) 449; *J. B.* **1878**, 36).
446°	760 „	Ramsay (*J. Chem. Soc.* (*London*) **35**, (1879) 463; *J. B.* **1879**, 45).
444.4° auf kalorimetr. Wege bestimmt: 435°6	724 „	V. Meyer (*Ber.* **13**, (1880) 407).
447.4°	760 „	Crafts (*Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **7**, (1883) 183); *J. B.* **1883**, 130).
448°	760 „	Vernon (*Chem. N.* **64**, (1891) 54; *J. B.* **1891**, 180).
444.53°	760 „	Callendar u. Griffiths (*Proc. R. S.* **49**, (1891) 56; *Chem. N.* **63**, (1891) 1; *J. B.* **1891**, 234).
448°	760 „	Le Chatelier (*Compt. rend.* **114**, (1892) 216; *J. B.* **1892**, 265).
444.53°	760 „	Heycock u. Neville (*J. B.* **1895**, 425).
444.7°	762.04 „	(Heycock u. Neville)
ca. 140° (im Vak. des Kathodenlichtes bei geringer Steighöhe der Schwefeldämpfe)	0 „	Krafft u. Merz (*Ber.* **36**, (1903) 4344).

Schwefel bildet schon bei gewöhnlicher Temp. ein wenig Dampf, durch Einw. auf metallisches Ag wahrnehmbar. Brame (*Instit.* **1851**, 241; *J. B.* **1851**, 314 und **1881**, 6, 3; *Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* 5, (1881) 856). — Berthelot (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1326) hat in den Trockenräumen der Pulverfabriken langsame Sublimation des Schwefels beobachtet.

Im Vak. destilliert S schon bei gewöhnlicher Temp., von DEWAR (*Proc. R. S.* **14**, 7) durch Abkühlung eines Teiles eines evakuierten Gefäßes mittels flüssiger Luft konstatiert, von v. SCHRÖTTER (*Wien. Acad. Anz.* **1872**, 121) durch B. von HgS im Vak. — Nach PORTER (*Proc. Chem. Soc.* **14**, (1898) 65; *C.-B.* **1898**, 1, 916) findet im Vak. erst bei 100° Verflüchtigung statt. — KRAFFT u. MERZ (*Ber.* **36**, (1903) 4344) beobachteten im Vak. des Kathodenlichtes:

Steighöhe der Schwefeldämpfe	Temp. des Dampfes aus normal sd. S	Temp. des Dampfes aus kolloidalem S	Temp. des kolloidalen S unter beiden Dampfsäulen
ca. 40 mm	136—138°	183—187°	204—208°
ca. 115 mm	151—152°	199—202°	223—225°

Der Zustand der Schwefeldämpfe wird mehr von dem in ihnen vorhandenen Drucke als von ihrer absol. Temp. beherrscht. Die Existenzdauer des dickflüssigen und dunkelbraun gewordenen Schwefels hängt bei bestimmter Erhitzung mehr von der Höhe der darüber lagernden Dampfsäule, als vom Druck ab.

A. *Farbe.* — S verwandelt sich beim Sieden in pomeranzenfarbigen Dampf, der an kälteren Körpern feine Schwefeltropfen absetzt; von schwachem, eigentümlichem Geruch, — Nach HOWE u. HAMMER (*J. Americ. Chem. Soc.* (*London*) **20**, (1898) 757; *C.-B.* **1898**, 2, 1114) ist der Dampf dicht oberhalb des Sdp. orangegelb ähnlich einer n-$K_2Cr_2O_7$-Lsg. Bei Steigerung der Temp. bis 500° nimmt er immer mehr rote Farbe an; das tiefste Rot entspricht der Färbung einer Mischung von 1 T. n-$FeCl_3$-Lsg., 2 T. n-KCNS-Lsg. und 250 ccm W. Oberhalb 500° wird der Dampf heller, ist bei 634° strohgelb.

B. *Dampfspannung.* — Tabelle für verschiedene Tempp. s. REGNAULT (*Mém. Ac. Sci.* **26**, (1862) 526). Berechnung nach der Formel: $\log p = A\left(D - \frac{1000}{\Theta}\right)$ ($A = 2.6150$; $D = 2.7346$; $\Theta = t + 164$). ANTOINE (*Compt. rend.* **107**, (1888) 836; *J. B.* **1888**, 178).

Thermodynamische Beziehungen des Dampfdruckes des S zu dem des O s. RAMSAY u. YOUNG (*Phil. Mag.* [5] **21**, (1886) 33; *J. B.* **1886**, 198). — Schwefeldämpfe haben sehr geringes elektrisches Leitvermögen. THOMSON (*Phil. Mag.*) 5, 29 (1890) 358, 441; *J. B.* **1890**, 320).

5. *Molekulargrösse.* — Das Mol.-Gew. des Schwefels in fester, flüssiger und Dampfform (bei tiefen Tempp.) entspricht der Formel S_8.

Das *Mol.-Gew.* des flüssigen Schwefels entspricht beim Sdp. der Formel S_{21}, VERNON (*Chem. N.* **64**, (1891) 54; *J. B.* **1891**, 180); berechnet sich zu $S_{11,18}$; molekulare Verdampfungswärme = 926.72. VAUBEL (*J. prakt. Chem.* [2] **57**, (1898) 337; *J. B.* **1898**, 37).

Methoden der Ermittelung. — a) *Durch Gefrierpunktserniedrigung.* — HERTZ (*Z. phys. Chem.* **6**, (1890) 358) fand für S in Naphtalin gelöst 254; ber. für S_8 256. — GLOSS (*J. of phys. Chem.* 2, 421; *C.-B.* **1899**, 1, 97) wandte Naphtalin und weißen Phosphor als Lösungsmittel an; α-S, β-S und plastischer S ergaben S_8. — TOLLOCZKO (*Bull. Acad. Sc. Cracovie* **1901**, 1; *C.-B.* **1901**, 1, 989) erhielt in $SbCl_3$-Lsg gleichfalls S_8. — SMITH u. HOLMES (*Z. phys. Chem.* **42**, (1903) 475) fanden für γ-S, gelöst in flüssigem lösl. S, dessen molekulare Gefrierpunktserniedrigung 42,5° beträgt, S_8. — BILTZ (*Z. phys. Chem.* **19**, (1897) 425) berechnet gleichfalls auf kryoskopischem Wege S_8.

BARNES (*J. of Phys. Chem.* **3**, 156; *C.-B.* **99**, 1, 1233) berechnet aus der Beziehung zwischen dem Unterschiede der berechneten und gefundenen Dichte einerseits und der Zahl der vom gel. Stoff verdrängten Moleküle des Lösungsmittels anderseits 128, entsprechend S_4 oder einem Multiplum. — PATERNO u. NASINI (*Ber.* **11**, (1888) 2153); *Gaz. chim.* **18**, (1888) 179) fanden in in Bzl.-Lsg. S_6. — Nach POPOFF (*J. russ. phys. Ges.* **35**, (1903) 642; *C.-B.* **1903**, 2, 1265) verhalten sich rhombischer, monokliner und amorpher S in Dimethylanilin und Bzl. gleich; die Assoziation ist der Konz. proportional. Vgl. ferner auch S. 373.

b) *Durch Siedepunktserhöhung.* — Werte, die der Molekulargröße S_8 entsprechen, wurden gefunden von BECKMANN (*Z. phys. Chem.* **5**, (1890) 76) in CS_2; HELFF (*Z. phys. Chem.* **12**, (1893) 200) in CS_2; ARONSTEIN u. MEIHUIZEN (*Verh. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam*, Juli 1898; *Z. phys.*

Chem. **30**, (1899) 153; *C.-B.* **1898**, 2, 1194) für Tempp. unterhalb und oberhalb des Uebergangspunktes von α-Schwefel in β-Schwefel, und auch oberhalb wie unterhalb des Schmp., ausgeführt in Toluol, Xylol, Naphtalin, CS_2; Odo u. Serra (*Gaz. chim.* **29**, (1899) 2, 243; *C.-B.* **1899**, 2, 1092) in CCl_4. — Orndorff u. Terrasse (*Z. phys. Chem.* **21**, (1896) 310; *Am. Chem. J.* **18**, (1896) 173) gaben für CS_2 und Toluol als Lösungsmittel S_9 an, für S_2Cl_2 (der aber nach Aronstein u. Meihnizen beim Sdp. teilweise dissoziert ist!) S_2; für Lsgg., deren Sdp. höher liegt als der Schmp. des Schwefels, S_8. Timofejeff (*J. russ. phys. Ges.* **35**, (1903) 644; *C.-B.* **1903**, 2, 1266) fand in Chlf. S_6, in Schwefelkohlenstoff S_8, in Bzl. verschiedene Werte von S_5 bis S_{10}.

c) Durch Erforschung der Oberflächenenergie der Lsgg. von Schwefel in CS_2 und S_2Cl_2 erhielt Pekar (*Z. phys. Chem.* **39**, (1901) 448) ebenfalls das Mol.-Gew. S_8. — Guglielmo (*Accad. dei Lincei Rend.* [5] **1**, 210; *C.-B.* **1893**, 1, 6) fand den Dampfdruck von Schwefellsgg. in CS_2 bei größerer Verd. entsprechend S_8, in konz. Lsgg. S_8 bis S_9.

d) *Ermittelung der Dampfdichte. Geschichte.* — Die Dampfdichte des Schwefels wurde zuerst (1835) von Dumas u. Mitscherlich bei Tempp. nahe dem Sdp. zu 6.5635, bzw. 6.9 bestimmt. Dementsprechend wurde das Schwefelmolekül zu S_6 angenommen. Liebig erhielt bei der Wiederholung dieser Versuche äußerst schwankende Resultate, die er nicht veröffentlichte, (vgl. seine Briefe an Berzelius). Deville u. Troost (*Compt. rend.* **56**, (1863) 891; *J. B.* **1863**, 17) fanden bei 860° und 1040° D. 2.23, entsprechend S_2; Bineau (*Compt. rend.* **49**, (1859) 799; *J. B.* **1859**, 26) bei 714° bis 743° D. 2.7, bei 834° bis 1162° D. 2.36 (Berechnet für S_2 D. 2.21). — Bei 440° und 104 mm Druck fand Troost (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1396) D. 6.7; bei 60 mm Druck D. 6.3; bei 665° ungefähr D. 3. — Biltz (*Z. phys. Chem.* 2, (1888) 920) widerlegte die Resultate von Dumas u. Mitscherlich und zeigte, daß unter 800° D. größer als S_2 entsprechend ist und bei 468° D. 7.8 wird, ohne konstante Werte zu finden. Nachdem auf kryoskopischem und ebullioskopischem Wege festgestellt worden war, daß in Schwefellsgg. Moleküle S_8 vorhanden sind, wurde 1890 die Hypothese aufgestellt, daß die S_8-Moleküle primär in S_2- und S_6-Moleküle zerfielen, welch letztere sich weiter in S_2-Moleküle spalteten. S. Ramsay (*Z. phys. Chem.* **3**, (1889) 67); Riecke (*daselbst* **6**, (1890) 268 u. 430; *Ber.* **23**, (1890) R. 724). — Krause u. Meyer (*Z. phys. Chem.* **6**, (1890) 5; *J. B.* **1890**, 108) fanden bei 19.5° bis 20° in N-Atmosphäre und 743 mm Druck Werte, die zufällig der Formel S_7 entsprachen.

Nach Biltz (*Z. phys. Chem.* **2**, (1888) 920; **19**, (1897) 425; *Ber.* **21**, (1888) 2013; **34**, (1901) 2490; *Monatsh. Chem.* **22**, (1901) 627) zerfällt das Molekül S_8 schon vom Sdp. an in S_2-Moleküle, deren Menge in dem Maße wächst, wie die Temp. steigt, bis bei 900° der Zerfall vollständig ist. Dem gasförmigen S kommt nur die Formel S_2 zu. Die Annahme der Existenz von Molekülen S_6 ist unberechtigt, da die Dampfdichte innerhalb größerer Temperaturintervalle nicht konstant bleibt, sondern mit steigender Temp. abnimmt. Erst bei 900° wird sie für weitere Temperaturgrenzen konstant und entspricht der Formel S_2. Bei ca. 1560° fanden V. u. C. Meyer (*Ber.* **12**, (1879) 1115) D. 2.17; Scott (*Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **12**, (1888) 411; *J. B.* **1888**, 125) bestätigt für sehr hohe Tempp. die Formel S_2. — Biltz u. Meyer (*Ber.* **22**, (1889) 725; *Z. phys. Chem.* **4**, (1889) 249) erhielten selbst bei 1719° D. 2.198 (berechnet 2.215). — Die größere Dichte in der Nähe des Sdp. erklärt Biltz durch die Annahme, daß S noch nicht ganz in den vollkommenen Gaszustand übergegangen ist. — Mit dieser Ansicht stimmt überein, daß die Formel von Trouton $\frac{m\,\varrho}{T} = 20.63$ (m = Mol.-Gew.; ϱ = Verdampfungswärme; T = normale Temp.) hier nicht gilt. Traube (*Ber.* **31**, (1898) 1562).

Bleier u. Kohn (*Monatsh. Chem.* **21**, (1900) 575; *Ber.* **33**, (1900) 50) fanden bei Dampfdichtebestimmungen unter vermindertem Druck zwischen 192 und 310°, daß die Dampfdichte des Schwefels bei Zunahme des Druckes steigt und sich langsam, aber asymptotisch, dem Werte S_8 nähert. Das undissoziierte Schwefelmolekül besteht also aus acht Atomen. — Biltz, der die Methode von Bleier u. Kohn zur Aufstellung von Dissoziationsthermen nicht geeignet hält, bestimmte nach der Methode von Dumas, daß die Dissoziation des Schwefels mit fallendem Druck kontinuierlich fort-

schreitet. Auch hier gehen die Resultate dem Maximum S_8 entgegen. BILTZ u. PREUNER (*Ber.* **34**, (1901) 2490). —

Auch SCHALL (*Ber.* **23**, (1890) 1704; **33**, (1900) 484) beweist experimentell die Existenz mehr als 7-, wahrscheinlich 8-atomiger Schwefelmoleküle.

Molekularvolum 43.20. DRUGMAN u. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* (*London*) **77**, (1900) 1228). *Wahre Molekulardichte*, d. i. die Molekulardichte dividiert durch den Teil des Gasvolums, der tatsächlich von den Molekülen eingenommen wird, ist 121.2 und findet sich mit diesem Wert in allen Verbb., wo S zweiwertig funktioniert. Aenderung der Wertigkeit bedingt eine Zunahme von n (11.6); S^{IV} also = 144.4; S^{VI} = 167.6.

Nach EXNER (*Monatsh. Chem.* **6**, (1885) 249; *Wien. Acad. Ber.* (2. Abt.) **91**, (1885) 850; *J. B.* **1885**, 38) wiegt 1 ccm S_4 (Schwefeldampf) 575.10^{-5} g. Der Bruchteil eines ccm, der von der Materie des Gases wirklich okkupiert wird v (für S_4) = 108.10^{-5} und das *wahre* spez. Gew. (bezogen auf W. = 1) 5.32.

6. *Atomgewicht und Atomkonstanten.* — STAS (*Unters. über d. Ges. d. chem. Prop.*, *Leipzig* **1867**, 177 u. 214; *J. B.* **1867**, 18) fand durch Kombination von fünf Synthesen von Ag_2S und sechs Reduktionen von Ag_2SO_4 durch Wasserstoffgas für O = 16 das Atomgew. des Schwefels = 32.074, für das von ihm als wahrscheinlicher betrachtete Atomgew. O = 15.96 also 31.994. Aus den von STAS veröffentlichten analytischen Daten berechnen sich die etwas abweichenden Zahlen 32.059 und 31.978. — DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 146; *J. B.* **1859**, 2) erhielt bei der Synthese von Ag_2S in fünf Versuchen (für Ag = 108) die Zahlen 31.996 bis 32.100, im Mittel 32.020 [für das von STAS ermittelte Atomgew. des Silbers = 107.93 also = 31.992]. — H. STRUVE (*Oefvers. R. Vet. Acad. Förhandl.* **6**, 194; *J. B.* **1851**, 313) fand durch Reduktion von Ag_2SO_4 (für Ag = 108) in sechs Versuchen von 31.940 bis 32.086, im Mittel 32.0026 [für Ag = 107.93 also 31.982]. — ERDMANN u. MARCHAND zerlegten Zinnober durch Cu; vier Versuche ergaben (Hg = 200.14) 31.979 bis 32.027, im Mittel 32.011 [für Hg = 200 also 31.989]. — BERZELIUS (*Berz. J. B.* **1845**, 38) fand durch Umwandlung von AgCl in Ag_2S (für Ag = 107.97, Cl = 35.48) in drei Versuchen 32.10 bis 32.12. Früher hatte er bei Umwandlung von Blei in $PbSO_4$ in drei Versuchen die Zahlen 32.04 bis 32.20, im Mittel 32.13 erhalten; er hielt deshalb das Gesamtmittel = 32.12 für das wahrscheinlichste Atomgewicht.

Chronologische Uebersicht der Atomgewichtsbestimmungen und -berechnungen.

Atomgewicht	Bezogen auf	Beobachtet bzw. festgestellt von
Zuerst von BERZELIUS bestimmt im Jahre 1811 und 1818 (ungenaue Zahlen).		
32.011	Hg = 200.14	ERDMANN u. MARCHAND (1844).
32.12	Ag = 107.97 Cl = 35.48	BERZELIUS (*J. B.* **1845**, 38).
32.0026	Ag = 108	STRUVE (*Oefvers. R. Vet. Acad. Forhandl.* **6**, (1851) 194; *J. B.* **1851**, 313).
32.020	Ag = 108	DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 146; *J. B.* **1859**, 2).
32.074	O = 16	STAS (*Unters. über d. Ges. d. chem. Prop.*, *Leipzig* **1867**, 177 u. 214; *J. B.* **1867**, 18).
32.074 (berechnet aus früheren Bestimmungen)	O = 16	CLARKE (*Am. Chem. J.* **3**, (1881) 263; *J. B.* **1881**, 7).
32.06	O = 16	VAN DER PLAATS (*Ann. Chim. Phys.* [6] **7**, (1886) 499: *J. B.* **1886**, 42).
32.0590 ± 0.0095 (berechnet aus Vers. von STAS)	O = 16	VAN DER PLAATS (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1362; *J. B.* **1893**, 4).
32.0606 (dito)	O = 16	THOMSEN (*Z. phys. Chem.* **13**, (1894) 726; *J. B.* **1894**, 2).
32	Ag = 108	HINRICHS (*Compt. rend.* **118**, (1894) 528; *J. B.* **1894**, 3).
32.056	O = 16	LEDUC (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 44; *J. B.* **1898**, 25).
32.065	O = 16	GUYE (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1241; *C.-B.* **1905**, 2, 2).
32.06	O = 16	Internationale Atomgewichtstabelle **1906**.

Atomvolum (auch als spez. Volum bezeichnet). — Für α-S = 15.9; β-S = 16.4; γ-S = 17.1. Petersen (*Z. phys. Chem.* 8, (1891) 601). — Für S, der O in dem Typus H_2O oder C innerhalb eines Radikals ersetzt, = 22.6; für S, der O innerhalb eines Radikals ersetzt = 28.6. Kopp (*Ann.* **96**, (1855) 153 und 303; *J. B.* **1855**, 22); bestätigt von Thorpe (*J. Chem. Soc.* (*London*) **37**, (1880) 327: *J. B.* **1880**, 21); s. auch Ramsay (*Ber.* **12**, (1879) 1024; **13**, (1880) 2147). — Für 2-wertigen S = 27.8; 4-wertigen = 22.6; 6-wertigen = 12. Buff (*Ann. Suppl.* **4**, (1865) 129). — Für Sulfhydril- oder Carbonylschwefel = 15.5, für Sauerstoffschwefel ca. 10 bis 11.5. Traube (*Ber.* 28, (1895) 2722). — $\frac{\text{Atomvolum}}{\text{Atomgewicht}} \times 100$ = 48.9 bis 51.1. Donath u. Mayrhofer (*Ber.* **16**, (1883) 1588).

Atomwärme. — Für 2-wertigen S = 5.4; für 6-wertigen S = 3 8. Buff (*Ann. Suppl.* **4**, (1865) 164); = 5.22. Kopp (*Ann. Suppl.* **3**, (1864) 290); = 5.68 Regnault; = 5.46 Goldstein (*Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **7**, (1883) 360).

Atomrefraktion. — Nach der Formel $\frac{A-1}{d}$ (A = Konst. von Cauchy) für einfach gebundenen S' = 14.04, für doppelt gebundenen S'' = 15.20—16.31—17.45; nach der Formel $\frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$ für S' = 7.94; für S'' = 9.09—9.44—9.33. Die Art der Sättigung ist von Einfluß. Wiedemann (*Ann.* (*Wied.*) **17**, (1882) 577; *J. prakt. Chem.* [6] 2, 453). — Bezogen auf die Linie Hα nach der Formel $\frac{n-1}{d}$ für S' = 14.10, für S'' = 15.61; nach der Formel $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ für S' = 7.87, für S'' = 9.02; bezogen auf die Konst. A von Cauchy nach der n-Formel für S' = 13.53, für S'' = 15.09; nach der n^2-Formel für S' = 7.65; für S'' = 8.84. Nasini (*Ber.* **15**, (1882) 2889); s. auch Wollaston (*Ann. Phys. Chim.* **46**, (1856) 45); Ketteler (*Pogg.* **5**, 4, 404); Hagen (daselbst **131**, (1867) 117). — Nach Gladstone (*Chem. N.* **55**, (1887) 300; **67**, (1893) 94; *Proc. R. S.* **42**, (1887) 401; *J. B.* **1887**, 339; **1893**, 42) ist die Atomrefraktion bezogen auf die C-Linie nach der n-Formel für S im festen, fl., gasförmigen, gel. und chemisch gebundenen Zustand = 14 für S' und 16 für S''; die Atomdispersion H—A = 1.2 für S', 2.6 für S''. Dagegen fanden Nasini u. Costa (*Sulle Variazioni del Potere Rifrangente e Dispersivo dello Zolfo*, *Rom* 1891; *Z. phys. Chem.* **9**, (1892) 638): Die Atomrefraktion schwankt bei den Verbb. vom Typus SX_2(X = H, Halogene, Metall, Alkyl) zwischen 11.78 und 17.05 (n-Formel), bzw. 7.51 und 8.51 (n^2-Formel). — Bei Verbb. vom Typus SX_2, worin der S mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist, das zu einem N oder O usw. enthaltenden Radikal gehört, ist die Atomrefraktion nach beiden Formeln übereinstimmend unter sich als auch mit den Werten, die der S in den entsprechenden Verbb. SX_2 (X = H, Halogen, Alkyl, Metall) hat. Die Werte für die Dispersion sind ziemlich verschieden. — Bei Verbb., in denen S mit S verbunden ist (XS_nX; X = 1-wertiges Atom oder Radikal) sind die Werte nach beiden Formeln ziemlich gleich. Die Dispersion steigt mit Eintreten eines weiteren Schwefelatoms. — Verbb. mit der Gruppe S = C sind charakterisiert durch hohe Brechung und hohes Dispersionsvermögen. — In Verbb. vom Typus SX_4 (Sulfine) hat S kein konst. Brechungsvermögen. — Die Sauerstoffverbb., die sich von SO_2 ableiten, zeigen höheres Brechungs- und Dispersionsvermögen als Derivate von SO_3.

Kannonikoff (*J. russ. phys. Ges.* **1884**, 1, 119; *Ber.* **17**, (1884) R. 157) fand Rα für S^{II} = 14.1, S^{IV} = 8.72, S^{VI} = 4.85; Hertlein (*Z. phys. Chem.* **19**, (1896) 306) bestimmte die Atomrefraktion für 2-wertigen S bei 20° und Na-Licht

	n-Formel	n^2-Formel
aus $K_2S_3O_6$—$K_2S_2O_6$ zu	14.44	8.46
„ $K_2S_4O_6$—$K_2S_3O_6$ „	14.70	8.53
„ $K_2S_5O_6$—$K_2S_4O_6$ „	15.53	9.02
„ BaS_4O_6—BaS_2O_6 „	14.30	8.36

Die Zunahme der Werte mit steigendem Schwefelgehalt deutet darauf hin, daß das Element mit sich selbst verbunden ist. — S. auch Schrauf (*Ann.* (*Wied.*) [2] **27**, (1886) 300; *J. B.* **1886**, 298); Brechungsvermögen in heterocyklischen Kernen s. Nasini u. Carrara (*Gaz. chim.* **24**; 1, (1894) 256; *J. B.* **1894**, 157; **1895**, 235; *Z. phys. Chem.* **17**, (1895) 539); Opolski (*Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1905**, 548; *C.-B.* **1905**, 2, 1796).

VIII. *Allgemeine chemische Eigenschaften des Schwefels.* — Schwefel ist gegenüber O, Fl, Cl, Br, J elektropositiv. Er verbindet sich direkt mit fast allen Elementen außer N und den Elementen der Argongruppe, Au, Pt, Sr, Beryllium.

A. *Verbindung mit Sauerstoff.* α) *Bei Verbrennung an der Luft.* — Schon bei gewöhnlicher Temp. findet langsame Verbrennung des Schwefels statt unter B. von Spuren SO_2. Moissan (*Compt. rend.* **137**, (1903) 547;

C.-B. **1903**, 2, 1103). — Entzündungstemperatur beim Ueberleiten von Luft über S, der erwärmt wird, liegt bei 250°, WATT; nahe beim Sdp., HODGKINSON (*Chem. N.* **61**, (1890) 95; *J. B.* **1890**, 459); bei 261°, BLOUNT (*Chem. N.* **61**, (1890) 108 u. 153; *J. B.* **1890**, 459); bei 248°, HILL (*Chem. N.* **61**, (1890) 125; *Ber.* **23**, (1890) R. 320); in Sauerstoff bei 282°, in Luft bei 363°; 5 % SO_2 in der Luft erhöhen die Entzündungstemperatur auf 445°, 10 % auf 465°; Entzündungstemp. des Schwefeldampfes in der Luft: 285°. MOISSAN. — Beim Verbrennen im Luftstrom gehen 91.1 bis 95.5 % in SO_2, 2.48 bis 2.80 % in SO_3 über; bei Vorlegung von Fe_2O_3 bilden sich 11.3 % SO_3. LUNGE u. SALATHE (*Chem. Ztg.* **1883**, 29).

Phosphoresziert beim Erhitzen. GREN (*Handbuch der Chemie* 2. Aufl., **1**, 353); HERMBSTÄDT (*Experimental Chemie* 2. Aufl., **1**, 339), BERZELIUS (*Lehrb. der Chem.* 4. Aufl., **1**, 211); SCHÜTZENBERGER (*Traité de Chimie* **1**, 425); MULDER (*J. prakt. Chem.* **91**, (1863) 112). Nach JOUBERT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1853; *J. B.* **1874**, 147) findet die Phosphoreszenz nach denselben Gesetzen wie bei P statt; beginnt in Luft bei etwa 200°. — Wird S auf einer Metallplatte im Innern eines Luftbades auf ca. 180° rasch erhitzt, zeigt sich helles Phosphoreszieren; S verbrennt mit großer bläulich-grauweißer Flamme zu SO_2, vielleicht auch zu niedrigerer Oxydationsstufe (?), unter Entw. eines scharfen an H_2O_2 und Kampher erinnernden Geruches. Zeigt die Phosphoreszenz noch nach stundenlangem Kochen mit konz. HNO_3. HEUMANN (*Ber.* **16**, (1883) 139); bestätigt von SCHWARZ (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 531); s. auch JACOBSEN (*Ber.* **16**, (1883) 478).

β) Verbrennung in Sauerstoff. — Beim Erhitzen im O beginnt das Phosphoreszieren etwas oberhalb 200°. THORPE (*Pharm. J. Trans.* [3] **20**, 845; *J. B.* **1890**, 486). — Verbrennt im trockenen O bei gewöhnlichem Druck zu SO_2 unter B. von ca. 2 % SO_3, bei 40 bis 50 Atm. verbrennt bis zu 50 % S direkt zu SO_3. HEMPEL (*Ber.* **23**, (1890) 1455). — Verbrennung im O findet ohne Volumveränderung statt. S. NOYES (*Americ. Chem. J.* **13**, (1891) 553; *J. B.* **1891**, 374); LÜPKE (*Z. phys. und chem. Unters.* **6**, 284; *J. B.* **1893**, 279).

Ueber beim Verbrennen und Destillieren des Schwefels verbleibende Rückstände vgl. S. 539, Abs. 3 und s. S. 360, Abs. 5.

Die Oxydationsgeschwindigkeit ist unter Berücksichtigung des Wechsels in der Verdampfungsgeschwindigkeit des Schwefels zwischen 40 und 800 mm O-Druck bei ca. 160° proportional der Quadratwurzel aus dem O-Druck. Die Oxydation wird nur durch den kleinen dissozierten Teil des O hervorgerufen. — Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe s. GIRAN (*Compt. rend.* **139**, (1904) 1219; **140**, (1905) 1074; *C.-B.* **1905**, 1, 328; 2, 380). — Verbrennt im Kohlengas, überhaupt bei Ggw. einer hinreichenden Menge nascenten Wassers zu H_2SO_4. YOUNG (*Analyst* **1**, (1876) 143; *J. B.* **1876**, 970). — Gibt beim Erhitzen in einer Vakuumröhre am negativen Pol SO_3. LOCKYFR (*Chem. N.* **40**, (1879) 101; *Compt. rend.* **89**, (1879) 515). — Schwefeldampf und O bilden im dielektrischen Zustande eine beträchtliche Menge H_2SO_4. BOILLOT (*Compt. rend.* **76**, (1873) 628 u. 869; *J. B.* **1873**, 119).

Verbrennungswärme. — α-S,O_2 = SO_2 + 83.2 Kal., DULONG; 82.2 Kal., HESS; 73.8 Kal., ANDREWS; 71.2 Kal., 71.072 Kal., 71.04 Kal., FAVRE u. SILBERMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, (1852) 468); 69.1 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **84**, (1877) 674); 71.08 Kal., THOMSEN (*Thermische Unters.* **2**, 247; *Ber.* **13**, (1880) 959); 71.08 Kal., PETERSEN (*Z. phys. Chem.* **8**, (1891) 609).

β-S,O_2 = SO_2 + 71.72 Kal., THOMSEN; 71.72 Kal., PETERSEN. γ-S,O_2 = SO_2 + 71.99 Kal. PETERSEN.

Verdampfungswärme berechnet nach der Formel von CLAUSIUS = 0.3399 Kal.; gefunden für t = 396° zu 0.362 Kal. TRAUBE (*Ber.* **31**, (1898) 1562).

γ) Verhalten gegen Ozon. — Ozon wirkt auf S unter B. von SO_2. THENARD. In trockenem Zustande bildet sich keine H_2SO_4, in feuchtem nur, bei Ggw. von Alkali Sulfat. MAILFERT (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1186; *J. B.* **1882**, 225).

B. *Schwefel und Wasser.* — Schwefel ist in W. unl. — Feuchter Schwefel oxydiert sich langsam an der Luft. MALY (*Monatsh. Chem.* 1, (1880) 205). JOHN (*Schw.* 14, 417) und WAGEMANN (*Pogg.* 24, (1832) 601) beobachteten, daß sich in gut ausgewaschenen Schwefelblumen, mehrere Wochen der Luft dargeboten, etwas H_2SO_4 erzeugt. — Schwefelmilch, die 18 Jahre trocken aufbewahrt gewesen war, zeigte sich völlig frei von H_2SO_4. WACKENRODER (*Arch. Pharm.* [2] 26, 180). — Die Oxydation wird nicht durch den O, sondern durch das in der Luft enthaltende Ozon hervorgerufen; am besten bei 35° bis 40°; begünstigt durch Sonnenlicht, organische Substanzen der Ackererde u. $CaCO_3$. POLLACCI (*Corso di chim. med. farmac.* 1, 227; *C.-B.* **1894**, 2, 74; *Gaz. chim.* **1874**, 177, 245, 469; *J. B.* **1874**, 250; *Ber.* **7**, (1874) 1295 u. 1462); ebenso verhalten sich Ba-, Sr-, $MgCO_3$; es bildet sich dabei außer Sulfat auch Thiosulfat, bei Abwesenheit der Karbonate zuerst $H_2S_5O_6$. BRUGNATELLO u. PELLOGGIO (*Ber.* 7, (1874) 1462; 8, (1875) 71).

Beim Kochen von S mit Wasser und beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 200° wird W. zersetzt, GIRARD (*Compt. rend.* **1863**) GEITNER (*Ann.* **1864**); nicht zersetzt, GÉLIS (*Compt. rend.* **1863**), COSSA (*Ber.* **1868**). S gibt beim Kochen mit W. minimale Mengen H_2S; viel stärker greift nascenter Schwefel W. an unter H_2S-Entw. COLSON (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **34**, (1880) 66; *Ber.* **13**, (1880) 1859). Die Zers. des W. beginnt bei 95°; es bilden sich Spuren H_2S und eine Lsg. von niedrigen Thiosäuren. Schwefelblumen verlieren beim Kochen mit W. ihre gelbe Farbe und sind nachher in CS_2 ohne Rückstand löslich. CROSS u. HIGGIN (*J. Chem. Soc.* (*London*) **35**, (1879) 249; *Ber.* **16**, (1883) 1195). — Einw. auf W findet nicht statt; entgegengesetzte Resultate sind durch Einw. auf die Silikate des Glases zu erklären. SENDERENS (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **6**, (1891) 800; *C.-B.* **1892**, 1, 148).

C. *Schwefel und NH_3 und andere Wasserstoffverbindungen.* — NH_3 wird von trockenem S absorbiert; beim Erhitzen bildet sich $(NH_4)_2S$ und Stickstoff. JONES (*J. Chem. Soc.* (*London*) **1876**, 1, 641; *J. B.* **1876**, 268). — S ist in wss. NH_3 unl. — Beim Erhitzen von wss. NH_3 und S einige Tage im verschlossenen Gefäß entsteht Ammoniumpolysulfid und -thiosulfat. FLÜCKIGER (*J. B.* **1863**, 171). Dieselben Prodd. bilden sich bei Einw. von wss. NH_3 auf reinen S schon bei gewöhnlicher Temp. (entgegen der Angabe von BRUNNER), SENDERENS (*Compt. rend.* **104**, (1887) 58; *J. B.* **1887**, 392); nur beim Erhitzen unter Druck, BLOXAM (*J. Chem. Soc.* (*London*) **67**, (1895) 277; *C.-B.* **1895**, 1, 946). — Flüssiges NH_3 wirkt bei —38° auf γ-Schwefel, bei —15.5° auf β-Schwefel, bei —11.5° auf α-Schwefel ein; in geschlossenen Röhren löst es bei +20° ca. 30 % S auf, unter B. einer roten Lsg. von Sulfammonium $(NH_3)nS$. MOISSAN (*Compt. rend.* **132**, (1901) 510; *C.-B.* **1901**, 1, 773). S gibt mit überschüssigem Alkaliammonium, gel. in überschüssigem fl. NH_3, Na_2S und K_2S; ist S im Ueberschuß, so entsteht Na_2S_5 und K_2S_5. PH_3, rascher AsH_3 reagieren mit S im zerstreuten Tageslicht, am besten im Sonnenlicht unter B. von Sulfid und H_2S; bei SbH_3 bildet sich sekundär noch Wasserstoff. JONES (*J. Chem. Soc.* **1876**, 1, 641; *J. B.* **1876**, 268).

D. *Schwefel und Alkalihydroxyd.* — Beim Schmelzen von S mit Aetzalkali bildet sich Sulfid, bez. Polysulfid und Thiosulfat; bei Ueberschuß von Aetzalkali nur Sulfit und Sulfat. FAHLBERG u. ILES (*Ber.* **11**, (1878) 1187). — Die Rk. beim Kochen von wss. Lsgg. der Alkali- und Erdalkalihydroxyde mit S verläuft nach: $3M''O + nS + H_2O = 2M''S_{n-2} + M''S_2O_3 + H_2O$. Nach FORDOS u. GÉLIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **18**, (1846) 86) wird stets mehr Thiosulfat gebildet als der Gleichung entspricht. Nach SENDERENS (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **6**, (1891) 800; *C.-B.* **1892**, 1, 148) bezeichnet diese Gleichung einen Grenzzustand, der sich nur für hinreichend konz. Lsgg. bei erreichtem Maximum der Polysulfurierung bewahrheitet. In verd. Lsgg. beginnt dann eine Zers. des Polysulfids in Thiosulfat und H_2S. — Die Einw. von S auf Alkalilauge verläuft analog derjenigen des Cl nach: $4NaOH + 2S = Na_2S + Na_2SO_2 + 2H_2O$;

bzw. $3NaOH + 2S = Na_2S + NaHSO_2 + H_2O$. POMERANZ (*Ztschr. f. Farben- und Textilchemie* 4, 392; *C.-B.* **1905**, 2, 878).

Die Umsetzung von festem Alkali und festem S würde +14.4 Kal. entwickein; bei der Umsetzung zwischen den Bestandteilen in verd. Lsgg. würde die Wärmeentw. gleich Null sein. Demgemäß vollzieht sich die Rk. beim Zusammenreiben der trockenen Substanzen fast augenblicklich, während sie in wss. Lsg. um so langsamer vor sich geht, je schwächer die Konz. ist. FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* **96**, (1883) 839; *Ber.* **16**, (1883) 1093).

E. *Schwefel und Metalloide und Metalle.* — Siehe bei den einzelnen später abgehandelten Elementen.

F. *Schwefel und Metalloxyde.* — Ag_2O reagiert beim Kochen mit S nach: $4Ag_2O + 4S = 3Ag_2S + Ag_2SO_4$ und $3Ag_2SO_4 + 4S = 3Ag_2S + 4SO_3$, ebenso CuO und Cu_2O. — Bei den Oxyden von Hg, Pb, Bi, Ni, Cd bleibt das Sulfat auch bei sehr langem Kochen erhalten. — CoO wird langsamer angegriffen als NiO; bei beiden bildet sich zuerst auch noch Thiosulfat, das beim Kochen in Sulfat übergeht. — $Mn(OH)_2$ und MgO bilden nur Thiosulfat. — Oxyde von Zn, Fe und Sn werden nicht zers. — Beim Zusammenreiben mit Hg_2O oder Cr_2O_3 bildet sich unter Entzündung SO_2, Sulfat und Sulfid. SENDERENS (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **6**, (1891) 800; *C.-B.* **1892**, 1, 148). — Vgl. außerdem noch bei den einzelnen Metalloxyden.

G. *Schwefel und Metallsalzlösungen.* — Beim Kochen mit wässrigen Lösungen von Silbersalzen bildet sich Ag_2S; unl. Silbersalze schwärzen sich nicht oder nur ganz wenig. $PbSO_4$ wird sehr langsam, Kupfersalze werden nicht zersetzt. FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* **93**, (1881) 152; *Ber.* **14**, (1881) 2415). Oxydsalze werden leichter angegriffen als Oxydulsalze. Wss. Lsgg. von Mn-, Fe-, Ni-, Zn-, $CdSO_4$, $BiCl_3$, $SbCl_3$, As_2O_5, As_2O_3 verändern sich beimKochen mit S nicht. VORTMANN u. PADBERG (*Ber.* **22**, (1889) 2642).

Sulfate, Nitrate, Chloride der Alkalien werden beim Kochen der wss. Lsgg. mit S nicht zers., die der Schwermetalle zum Teil; Acetate langsam. Alkalikarbonate liefern Polysulfid und Hyposulfit neben freier CO_2; beim Erhitzen in geschlossenen Röhren ist die Einw. auf Karbonate sehr begrenzt, auf Bikarbonate gleich Null, da leicht die umgekehrte Rk. eintritt. Karbonate der alkal. Erden werden langsam zers. zu Thiosulfat. Karbonate der Metalle geben dieselbe Rk. wie die entsprechenden Oxyde. — Chromate und Silikate der Alkalien und alkal. Erden werden zers.; sogar gewöhnliches fein gepulvertes Glas gibt beim Kochen mit W. und Schwefel H_2S und Thiosulfat. (S. a. SELEZNER, *J. russ. phys. Ges.* **1882**, [1] 124; *Ber.* **15**, (1882) 1191).

Oxalate werden nicht angegriffen. Das zweibasische Tartrat und dreibasische Citrat werden unter Neutralisation zersetzt. Borate der Alkalien, von Cu, Ni, Pb werden völlig zers. — Alkalisulfate, $Ba_3(PO_4)_2$ und $Ca_3(PO_4)_2$ werden sehr langsam und nie über das dritte Molekül der Base hinaus zers. unter Entw. von H_2S und B. von Thiosulfat. Ag_3PO_4, Ag_2HPO_4 und die drei Cu-Phosphate werden vollständig zers. zu Sulfid, H_2SO_4 und H_3PO_4. Phosphate von Pb, Ni, Co bleiben unverändert. — Arsenate zeigen Analogien: Tri- und Dinatriumarsenat bildet Sulfarsenat. Diese Wrkg. des S hört auf beim Sesquimetallarsenat für die Alkali-, beim Dimetallarsenat der Erdalkalimetalle. Ag- und Cu-Arsenat werden völlig zers., $Pb_3(AsO_4)_2$ und $Ni_3(AsO_4)_2$ überhaupt nicht. Neutrales und saures Na-Arsenit werden vollständig zers. unter B. von Polysulfid, das unter B. von H_2S zerfällt; dieser gibt mit As_2O_3 As_2S_3 (begrenzt durch die entgegengesetzte Rk.), zugleich entsteht Na_3AsS_3. — Mit Chromaten entsteht Thiosulfat und Polysulfid und durch Zers. des letzteren H_2S (und $Cr(OH)_3$); mit $K_2Cr_2O_7$ keine H_2S-Entw., sondern K_2SO_4 und $K_2S_2O_3$ (und kastanienbrauner Nd. von chromsauren Chromoxyd). SENDERENS (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **6**, (1891) 800; [3] **7**, (1892) 511; *C.-B.* **1892**, 1, 148; *J. B.* **1892**, 544).

$Na_4P_2O_7$ liefert nach GIRARD beim Kochen der wss. Lsg. mit Schwefelblumen Na_3PO_4 u. $Na_2S_2O_3$ unter H_2S-Entw. — SALZER (*Arch. Pharm.* **231**, (1893) 663; *J. B.* **1893**, 360) stellt für den Verlauf der Rk. die Gleichung auf:

1. $\alpha Na_4P_2O_7 + 12S + 3H_2O = 2Na_2S_5 + Na_2S_2O_3 + 6Na_3HP_2O_7 + (\alpha-6)\ Na_4P_2O_7$.

2. $Na_2S_5 + 3H_2O = Na_2S_2O_3 + 3H_2S$.

Außerdem bilden sich geringe Mengen Thiophosphorsäure.

Vermag mit Alkali- und Thallosalzen Komplexe zu bilden. EULER (*Ber.* **37**, (1904) 1704). Vgl. ferner bei den verschiedenen Metallsalzen.

H. *Schwefel im Schmelzfluss.* — Mit geschmolzenem Alkalichlorid bilden sich bei hoher Temp. SCl_2 und Sulfid, bei nicht genügend hoher Temp. Sulfid und Chlor. BÉMELMANS (*D. R.-P.* 49628; *J. B.* **1890**, 2678). — Durch Eintragen von S in geschmolzenes Glas wird gelbe Färbung hervorgebracht, wenn auf je 1 Aeq. Base nicht mehr als 2.6 Aeq. SiO_2 kommen; die Färbung ist um so tiefer, je weniger SiO_2 im Verhältnis zur Base anwesend ist. Alkalisulfide geben gleichfalls Gelb- bis Braunfärbung. EBELL (*Ber.* **11**, (1878) 1136); *Polyt. J.* **228**, (1878) 47). — SELEZNER (*J. russ. phys. Ges.* **1**, (1882) 124; *Ber.* **15**, (1882) 1191) konnte keine scharfe Grenze der Färbung beobachten; bei viel S erhält man immer schwarzes Glas, das FeS und nicht (nach PÉLIGOT) eine schwarze Modifikation des Schwefels enthält. Im allgemeinen wird die Färbung durch Alkalipolysulfide veranlaßt.

IX. *Wertigkeit.* — Schwefel wird als 2-, 4- u. 6-wertig angenommen. Die 6-Wertigkeit wird von manchen Forschern bestritten (s. u.). Die 4-Wertigkeit ist bewiesen durch die Existenz von Sulfinen, SCl_4 bei niedriger Temp., B. von $SOCl_2$ aus SCl_4 und SO_3 (MICHAELIS u. SCHIFFERDECKER), Darst. von Metallschwefelbasen $M\overset{IV}{S}R_2X$ (M = Metall, R = Alkyl, X = Säurerest), BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] **27**, (1883) 161).

KRÜGER (*J. prakt. Chem.* [2] **14**, (1876) 193) fand, daß das aus $(C_2H_5)_2S$ und CH_3J entstehende $(C_2H_5)_2CH_3SJ$ nicht identisch ist mit dem aus $(CH_3,C_2H_5)S$ und C_2H_5J entstehenden Sulfinjodid, sondern nur isomer und schloß daraus, daß die 4 Valenzen des Schwefels n i c h t gleich sind. Bestätigt von NASINI u. SCALA (*Gaz. chim.* **18**, (1888) 62; *Ber.* **21**, (1888) R. 586).

KLINGER u. MAASSEN (*Ann.* **243**, (1888) 193; **252**, (1889) 241; *Ber.* **21**, (1888) R. 94; **22**, (1889) R. 648) halten die beiden Verbindungen für identisch, und daher die 4 Valenzen des Schwefels für *gleichwertig.* Bestätigt von BRJUCHONENSKO (*Ber.* **31**, (1898) 3176) auf optischem Wege, da Sulfinverbb. vom Typus $R\cdot R^1\cdot R^2\cdot S\cdot X$ nur in einer Form existieren. S. auch VANZETTI (*Gaz. chim.* **30**, (1900) 1, 175; *C.-B.* **1900**, 1, 800).

POPE u. PEACHEY (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 12; *C.-B.* **1900**, 1, 537) schließen aus der optischen Nicht-Aktivität der basischen Thetingruppe

$$\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown & & \diagup CH_2.COOH \\ & S & \\ OH \diagup & & \diagdown CH_3 \end{matrix},$$

daß vier direkt an S gebundene Atome in derselben Ebene liegen und daß vierwertiger S nicht zu enantiomorphen Konfigurationen führen kann. Bestritten von STRÖMHOLM (*Ber.* **33**, (1900) 823) und SMILES (*J. Chem. Soc.* (*London*) **77**, (1900) 1174; *C.-B.* **1900**, 2, 960), der eine optisch aktive Sulfinbase darstellte.

In den Sulfonen ist S nach MICHAEL u. ADAIR (*Ber.* **11**, (1878) 118) 4- oder 6-wertig. DIVERS (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 213) folgert aus der Konstitution der Sulfite $R\cdot SO_2R$ (s. d.), daß S auch in

seinen Sauerstoffverbb. nur 4-wertig auftritt und nimmt darin das Radikal

Sulfuryl S<$\overset{O}{\underset{O}{|}}$ an.

Die Sulfinsäuren können sowohl als Derivate des 4-wertigen, als auch des 6-wertigen Schwefels angesehen werden, OTTO u. RÖSING (*Ber.* **18**, (1885) 2493); nur als Derivate des 6-wertigen Schwefels. CASANOVA (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 433; *J. B.* **1887**, 1861).

X. *Angebliche Zerlegung des Schwefels.* — GROSS (*Berl. Acad. Ber.* **1879**, 788; *J. B.* **1879**, 202) erhielt durch Erhitzen von reinem S mit Leinöl ein durch ihr chemisches Verhalten einer bestimmten Gruppe angehörenden schwarzen Substanz, die nach Verf. nur aus dem Schwefel stammen kann, und bezweifelt daher, daß S ein Element sei. Aus den Eigenschaften eines eigentümlichen durch Elektrolyse einer zur Rotglut erhitzten Mischung von Na_2SO_4 und KNO_3 gewonnenen platinhaltigen Körpers schließt GROSS (*W.* **46**, (1892) 171; *C.-B.* **1892**, 2, 775), daß S eine Wasserstoffverbindung sei und durch Elektrolyse H ausgeschieden und Pt eingeführt sei. Der Körper soll eine eigentümliche Verbindung aus dem Rest des Schwefelmoleküls, Pt und Ba darstellen. Weiter erhielt GROSS (*Elektrochem. Z.* **4**, (1897) 1; und **5**, (1898) 48; *C.-B.* **1897**, 1, 897 und **1898**, 2, 254) durch Elektrolyse von geschmolzenem AgCl und Ag_2S oder AgCl und Ag_2SO_4 in N- oder CO_2-Atmosphäre ein Reaktionsprod., aus dessen wasserunl. Teil nach Lsg. in HNO_3 und Ausfällung des Ag durch H_2S ein brauner Nd. gefällt wird, den GROSS als ein durch Spaltung von S gewonnenes neues Element ansieht und „Bythium" nennt. Eigenschaften s. Orig. Durch Schmelzen von $FeSO_4$ mit viel KOH oder KOH und K_2CO_3 im Silbertiegel gelangte GROSS (*Elektrochem. Z.* **4**, (1897) 112; *C.-B.* **1897**, 2, 537) zu einer schwarzen pulverigen Substanz (δ), deren Eigenschaften an Si erinnern, selbst aber auf kein bekanntes Element passen. Eigensch. s. Orig. — ALEXANDER (*Z. Elektrochem.* **5**, (1898) 93; *C.-B.* **1898**, 2, 657) hat die Versuche von GROSS wiederholt und nicht bestätigt gefunden.

XI. *Analytisches.* — A. *Allgemeines.* — a) *Nachweis.* — 1. *Des freien Schwefels.*

α) *Verbrennt an der Luft* mit blauer Flamme unter B. farbloser, stechend riechender SO_2-Dämpfe, die mit W. befeuchtetes blaues Lackmuspapier röten (s. SO_2). — β) *Durch Oxydation zu Schwefelsäure.* — Energisch wirkende Oxydationsmittel, wie Königswasser, rauchende Salpetersäure, $KClO_3 + HCl$, Bromwasser u. a. oxydieren den S zu H_2SO_4 (s. H_2SO_4). — γ) *Mit Calciumhydroxyd oder Bleioxyd und Glycerin.* — Beim Erhitzen zum Sieden mit einer Lsg. von $Ca(OH)_2$ oder PbO in Glycerin tritt bei Ggw. von freiem S Schwarzfärbung auf. VOHL (*Ber.* **9**, (1876) 875). — δ) *Mit Metallen.* — Die geringste Spur von in irgend einem Lösungsmittel gelöstem S wird durch Schütteln mit einem reinen, glänzenden Kügelchen Hg nachgewiesen, das sich bei Anwesenheit von S mit einem schwarzen Häutchen von HgS überzieht. DE KONINCK (*Z. angew. Chem.* **1889**, 4). — 0.000003 mg S in 30 ccm CS_2 färben Hg noch gelblich; Cu ist auch sehr empfindlich, Ag zeigt fast keine Rk.; stärkere S-Lsgg. wirken auf Cu, Ag, Sn, Pb mäßig stark, auf Zn fast gar nicht ein. OBACH (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 288). S. auch CARAVAS GIL (*Z. analyt. Chem.* **33**, (1894) 54). — ε) *Die Wasserstoffflamme* wird durch die geringsten Mengen S charakteristisch blau gefärbt. ROSENFELD (*Z. analyt. Chem.* **15**, (1876) 294). — ζ) *Mit Alkohol und Alkalihydroxyd.* — Durch Erhitzen mit A., der eine kleine Menge NaOH oder KOH enthält, tritt je nach der Menge des Schwefels blaue oder grüne Färbung ein. GIL (*Z. analyt. Chem.* **33**, (1894) 54). — η) *Mit Natrium.* — Man schmilzt die Substanz mit Na und weist das bei Anwesenheit freien Schwefels gebildete Na_2S mit Nitroprussidnatrium nach. VOHL (*Z. analyt. Chem.* **2**, (1863) 442); SCHÖNN. — ϑ) *Mit Nitrobenzol.* — Man mengt die Substanz mit starker Kalilauge, Nitrobenzol und etwas A. und läßt die Mischung bei gewöhnlicher Temp. stehen; bei Ggw. von S oder Alkalisulfid tritt Rotfärbung auf. BRUNNER (*Z. analyt. Chem.* **20**, (1881) 390). — ι) Aus *Gemengen* wird S zuerst mit CS_2 ausgezogen; unl. S muß vorher durch Erhitzen auf 115° in löslichen übergeführt werden.

2. *Allgemeine Reaktion schwefelhaltiger Substanzen* (*einerlei ob der S frei oder gebunden vorhanden ist*). — α) *Mit Natriumkarbonat und Kohle.* – Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle entsteht Na_2S, nachweisbar mittels Nitroprussidnatrium, BAILEY (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **11**, (1851) 351), oder indem man die Schmelze auf ein blankes Silberstück bringt und anfeuchtet, wobei Schwärzung des Silbers infolge B. von Ag_2S entsteht (*Heparreaktion*). — β) *Mit Alkaliumkarbonat und Kaliumnitrat oder -chlorat.* — Man erhitzt die Substanz mit einem Gemisch von Alkalikarbonat und KNO_3 oder $KClO_4$; bei Anwesenheit von S oder Schwefelverbindungen bildet sich Alkalisulfat, nachweisbar nach dem Lösen in W. und Ansäuern mit HCl als $BaSO_4$. — γ) *Mikrochemischer Nachweis* von freiem oder an Metall gebundenem Schwefel und von organischen Schwefelverbindungen s. EMICH (*Z. analyt. Chem.* **32**, (1893) 163; *C.-B.* **1893**, 1, 794).

b) *Bestimmung.* — 1. *Gewichtsanalytisch.* — *α*) *Durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff.* — Man extrahiert die fein geriebene Substanz mit sorgfältig gereinigtem CS_2, dampft zur Trockene ein und wägt. S. Frühling (*Z. angew. Chem.* **1889**, 242); de Koninck (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 1657. — *β*) *Durch Verbrennen des Schwefels.* — Wenn der S mit feuerbeständiger, bei höherer Temp. weder durch Luft noch durch S selbst veränderlichen Stoffen gemischt ist, so bestimmt man ihn durch den Gewichtsverlust, welchen die Substanz durch Glühen an der Lu,t erleidet. — Zulkowski leitet die beim Erhitzen im Sauerstoffstrom gebildete SO_2 in wss. KOH und oxydiert mit Br zu Sulfat.

γ) *Durch Oxydation zu Schwefelsäure.* — 1. *Durch Schmelzen mit einem Gemische von Alkalinitrat* (Fresenius), *-chlorat oder -perchlorat* (Böckmann) *und Alkalikarbonat oder -hydroxyd.* – 2) *Durch rauchende Salpetersäure; Königswasser.* Lefort (*J. de Pharm. et de Chim.* [4] **9**, 99; *Z. analyt. Chem.* **9**, (1870) 81); *Brom und Salzsäure,* Sauer (*Z. analyt. Chem.* **12**, (1873) 32); Mixter (*Americ. Chem. J.* 2, 396); Winter (*Z. analyt. Chem.* **12**, (1873) 212); *Brom und Salpetersäure,* De Koninck (*Bull. Acad. Belg.* [2] **32**, (1871), Nr. 11); *Kaliumchlorat und Salzsäure oder Salpetersäure.* — Die Oxydation mit $KClO_3$ und HCl oder HNO_3 ist nach Drown (*Ber.* **14**, (1881) 694; *Chem. N.* **43**, (1881) 89) nicht einwandfrei. — 3. *Durch Wasserstoffsuperoxyd,* Classen u. Bauer (*Ber.* **16**, (1883) 1061), oder *Natriumsuperoxyd,* Hampe. — Die von H_2SO_4 und Baryumsalzen völlig freien (!) Superoxyde werden zu der Lsg. von S in wss. Alkali gesetzt. — Nach Hempel (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 193) schmilzt man 1 T. der Substanz mit einem Gemisch von 2 T. Na_2O_2 und mindestens 4 T. Na_2CO_3 im Silbertiegel. S. auch Clark (*J. Chem. Soc.* (*London*) **63**, (1893) 1079); Edinger (*Ber.* **28**, (1895) 427; *J. analyt. Chem.* **34**, (1895) 362; *C.-B.* **1895**, 1, 855); Neumann u. Meinertz (*Z. physiol. Chem.* **43**, (1904) 37; *C.-B.* **1904**, 2, 1622). — 4. *Durch Chlor und Alkalilauge,* Rivot, Bendant u. Daguin (*Ann. de mines* [5] **4**, (1853) 221) oder *Brom und Alkalilauge,* Fahlberg u. Iles (*Ber.* **11**, (1878) 1187; **12**, (1879) 2302); Delachanal u. Mermet (*Ber.* **12**, (1879) 2149; Drown (*Chem. N.* **43**, (1881) 89; *Ber.* **14**, (1881) 694); E. M. (*Stahl und Eisen* **13**, (1893) 686; *C.-B.* **1893**, 2. 623). — 5. *Durch Kaliumpermanganat,* Cloez u. Guignet (*Compt. rend.* **46**, (1858) 1110; s. auch Guareschi (*Acad. dei Lincei,* Ser. 3, vol. 2; *Ber.* **11**, (1878) 1384).

δ) *Durch Reduktion zu Schwefelwasserstoff.* — 1. Mittels Fe und HCl. Gröger; Treadwell (*Ber.* **24**, (1891) 1937). — 2. Mittels HBr in Ggw. von Zinn oder amalgamierten Kupferstücken. Harding (*Ber.* **14**, (1881) 2085); Treadwell (*Ber.* **25**, (1892) 2377; *C.-B.* **1892**, 2, 545).

2. *Volumetrisch.* — Durch Ueberführung *α*) *in Schwefelsäure* und titrimetrische Best. derselben. S. auch Behringer (*Chem. N.* **59**, (1889) 41; *Ber.* **22**, (1889) R. 299). — Maßanalytische Best. mittels H_2O_2 s. Eliasberg (*Ber.* **19**, (1886) 320). — *β*) *in Schwefelwasserstoff.* — Der S sämtlicher durch Säuren zersetzbarer Schwefelverbb. wird durch Wasserstoff in statu nascendi (Zn + HCl) zu H_2S reduziert und als solcher jodometrisch bestimmt. Klobukow (*Ber.* **18**, (1885) 1861). Kritik dieser Methode s. Friedheim (*Ber.* **19**, (1886) 1120). — Weil (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1487; *Ber.* **19**, (1886) 709) leitet den so gebildeten H_2S in titrierte ammoniakalische Kupferlösung; Osmond (*Bull. Soc.* (*Paris*) **43**, (1885) 70; *Ber.* **18**, (1885) R. 343) leitet das durch gleichzeitiges Ueberleiten von H und CO_2 über den auf Rotglut erhitzten Körper entstehende Gasgemisch durch mehrere Kugeln mit titrierter Silberlösung. — S. auch Weil (*Compt. rend.* **134**, (1902) 115; *C.-B.* **1902**, 1, 442).

3. *Kolorimetrische Bestimmung.* — Vgl. Wiborgh (*Berg- u. Hüttenmannzeitung* **45**, (1886) 109 u. 123; *Ber.* **19**, (1886) 364); Eggertz (*Berg- u. Hüttenmannzeitung* **45**, (1886) 545); Arnold u. Hardy (*Chem. N.* 58, (1888) 41; *Ber.* **21**, (1888) R. 855); Babbit (*J. A. Ch.* **6**, 301; *C.-B.* **1892**, 2, 547); Lindlay (*School of Mines* **23**, 24; *Stahl u. Eisen* **22**, 211; *C.-B.* **1902**, 1, 779).

4. *Photometrische Bestimmung.* — Vgl. Hinds (*J. Americ. Chem. Soc.* **18**, (1896) 661); *C.-B.* **1896**, 2, 321); Jackson (*J. Americ. Chem. Soc.* **18**, (1896) 23, 799; *C.-B.* **1896**, 1, 66); Parr u. Clure (*J. Americ. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1139; *C.-B.* **1904**, 2, 1339).

Kritik der verschiedenen Bestimmungsmethoden s. u. a. Marchlewsky (*Z. analyt. Chem.* **32**, (1893) 1 u. 403; *C.-B.* **1893**, **1**, 315; **2**, 493).

B. *Spezielle Untersuchungsmethoden.* a) *Schwefel.* — 1. *Rohschwefel.* Man bestimmt meistenteils die Verunreinigungen: Asche, Feuchtigkeit, bituminöse Stoffe, As, Se usw. — Macagno (*Chem. News* **43**, (1881) 192), zieht den S mit CS_2 aus und bestimmt den Verdampfungsrückstand oder die D. der CS_2-Lsg. Vgl. auch Pfeiffer (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 194). — As ist in den Schwefelblumen meist nicht als As_2S_3, sondern als As_2O_3 enthalten. Hager (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 346). — Den Gehalt des S an As erkennt man nach Berzelius durch Abdampfen des fein gepulverten S mit HCl zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit A., und Fällen des As aus dem Filtrate durch Zn. Aehnlich verfährt Westrumb, der jedoch Salz- und Salpetersäure zugleich anwendet. — Geiger u. Reimann (*Mag. Pharm.* **19**, 139) digerieren den fein gepulverten S unter Schütteln mit NH_3 und filtrieren. Hält das Filtrat viel Schwefelarsen, so fällt dieses sogleich beim Zusatz von

HCl nieder; hält es wenig, nach vorherigem Abdampfen mit wenig Kali bis auf einige Tropfen. Aus reinem S nimmt NH_3 nichts auf.

Se findet man im S durch Auflösen desselben in kochender KOH oder Schmelzen mit K_2CO_3 und Auflösen der M. in W. Das Filtrat, mehrere Tage der Luft dargeboten, setzt das Se ab. — Auch durch Lösen in KCN und Ansäuern mit HCl. REED (*Chem. Z.* **1897**, Rep. 252. — Vgl. ferner OPPENHEIM (*J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 280); ROSE (*Pogg. Ann.* **113**, (1861) 621; *Z. analyt. Chem.* **1**, (1862) 76).

Roher Schwefel enthält zuweilen etwas $CaSO_4$, was die Best. durch Verbrennen unmöglich macht. In diesem Falle kocht man den Schwefel zehn Minuten lang mit verdünnter HCl aus, filtriert, trocknet und wägt. Im Rückstand kann der S durch Verbrennen oder durch Extraktion mit CS_2 bestimmt werden. CARPENTER (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 832; *C.-B.* **1902**, 2, 476).

2. *Stangenschwefel.* — Die Untersuchung erstreckt sich auf die Ggw. von As und Se.

3. *Schwefelblumen.* — Man prüft auf die genannten Stoffe und zieht mit W. aus, um freie Säure zu erkennen (vgl. oben).

Zusammenfassende Arbeiten über S-Untersuchung: Bestimmung der Feuchtigkeit, des Glührückstandes, der Löslichkeit in Alkalilaugen, der Feinheit und der relativen Verbrennbarkeit der Schwefelblumen; Prüfung auf SO_2, H_2SO_4, As, Se, Tl, bituminöse und organische Stoffe s. JANDA (*Oesterr. Z. Berg.-Hüttenm.* **45**, 477; *C.-B.* **1897**, 2, 717); ferner O. RÖSSLER (*Arch. de Pharm.* **1887**, 845). — Nachweis und Bestimmungen von *Verunreinigungen* und *Verfälschungen* im Schwefel s. CERUTI (*Boll. Chim. Farm.* **43**, (1904) 421; *C.-B.* **1904**. 2, 615). — Bestimmung des *Feinheitsgrades* des Schwefels s. VIGNA (*Staz. sperim. agric. ital.* **26**, (1894) 387; *C.-B.* **1894**, 2, 267).

b) *Bestimmung in Sulfiden.* — Vgl. JANNASCH (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 303; *C.-B.* **1894**, 1, 109); JANNASCH u. LEHNERT (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 129; *C.-B.* **1896**, 2, 201); JANNASCH u. HEIDENREICH (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 358; *C.-B.* **1896**, 2, 715). — *In säureunlöslichen Sulfiden:* TREADWELL (*Ber.* **24**, (1891) 1937). — *In Kies:* HEIDENREICH (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 233; *C.-B.* **1899**, 1, 1164); TRUCHOT (*Ann. Chim. anal. appl.* **4**, 374; *C.-B.* **1900**, 1, 62). — *In Erzen:* STANSBIE (*Chem. N.* **74**, (1896) 189; *C.-B.* **1896**, 2, 1009); DE KONINCK (*Chem. N.* **74**, (1896) 224; *C.-B.* **1896**, 2, 1133). — *In Pyriten, Eisenerzen usw.:* AEOLSON (*Ber.* **12**, (1879) 2150); DROWN (*Chem. N.* **43**, (1881) 89; *Ber.* **14**, (1881) 694); BÖCKMANN (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 90; *Ber.* **15**, (1882) 540); CLARK (*J. Soc. Chem. Ind.* **4**, (1885) 329; *Ber.* **18**, (1885) R. 458); LUNGE (*Ber.* **22**, (1889) R. 704; *Z. angew. Chem.* **1889**, 17, 473); JOHNSON (*Chem. N.* **70**, (1894) 212); *C.-B.* **1894**, 2, 1017); GLADDING (*J. Americ. Chem. Soc.* **16**, (1894) 398; **17**, (1895) 351); *C.-B.* **1894**, 2, 297; **1895**, 1, 1080); LUNGE (*Z. angew. Chem.* **1895**, 69; *C.-B.* **1895**, 1, 623); ASBÓTH (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 598; *C.-B.* **1895**, 1, 1037); LUNGE (*J. Americ. Chem. Soc.* **17**, (1895) 772; *C. B.* **1895**, 2, 1055); GLADDING (*J. Americ. Chem. Soc.* **18**, (1896) 445; *C.-B.* **1896**, 2, 59); GLASER (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 40; *C.-B.* **1897**, 1, 435); LANDIS (*J. Americ. Chem. Soc.* **19**, (1897) 261; *C.-B.* **1897**, 1, 825); MEINEKE (*Z. anal.. Chem.* **38**, (1899) 209; *C.-B.* **1899**, 2, 140); AUZENAT (*Monit. sci.* [4] **15**, (1901) 2, 635; *C.-B.* **1901**, 2, 1093); REITLINGER (*J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 457; *C.-B.* **1902**, 2, 610). — *In Pyriten, Blenden und Kiesen:* JANNASCH (*J. prakt. Chem.* [2] **41**, (1890) 566; *Ber.* **23**, (1890) R. 470). — *In Pyritabbränden:* LUNGE (*Z. angew. Chem.* **1889**, 9, 239; *Ber.* **22**, (1889) R. 418; *Z. angew. Chem.* **1892**, 447; *C.-B.* **1892**, 2, 544). — *In gerösteten Kiesen:* WATSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, (1888) 305; *Ber.* **22**, (1889) R. 109). — *Im Bleiglanz:* JANNASCH u. ASCHOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 103; *C.-B.* **1892**, 1, 545). — *In gelösten Kupfererzen und kupferhaltigen Schwefelkiesen:* KELLER u. MAAS (*J. of Franklin-Inst.* **1895**, 286; *Berg- u. Hüttenmannzeitung* **54**, (1895) 235; *C.-B.* **1895**, 2, 412).

c) *Bestimmung in Eisen und Stahl.* — Vgl. LIPPERT (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 46; FRESENIUS (daselbst **13**, (1874) 37); MEINEKE (daselbst **10**, (1871) 280); LÖWE (*Ber.* **15**, (1882) 2926; *Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 516); CRAIG (*Chem. N.* **46**, (1882) 199; *Ber.* **15**, (1882) 2927); PETER (*Bull. Soc. (Paris)* **44**, (1885) 16; *Ber.* **18**, (1885) R. 514); WIBORGH (*Berg- und Hüttenmannzeitung* **45**, (1886) 109 u. 123; *Ber.* **19**, (1886) 364); EGGERTZ (*Berg- und Hüttenmannzeitung* **45**, (1886) 545); MÖLLER (daselbst **45**, (1886) 189); DE KONINCK (*Z. anal. Chem.* **1888**, Heft 2, 311; *Ber.* **21**, (1888) R. 799); ARNOLD u. HARDY (*Chem. N.* **58**, (1888) 41; *Ber.* **21**, (1888) R. 855); MORGAN (*Chem. N.* **58**, (1888) 63); BLUM (*Z. anal. Chem.* **29**, (1890) 138; *Ber.* **23**, (1890) R. 411); THÖRNER (*Chem. Ztg.* **1890**, 1655; *Ber.* **24**, (1891) R. 47); *D. R.-P.* 54976 (*Ber.* **24**, (1891) R. 537); CRAIG (*Chem. N.* **64**, (1891) 266; *C.-B.* **1892**, 1, 120); ROSSI (*Stahl u. Eisen* **11**, (1891) 927; *C.-B.* **1892**, 1, 180); WILSON (*Chem. N.* **64**, (1891) 252; *J. A. Ch.* **1891**, August; *C.-B.* **1892**, 1, 142); BLUM (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 291; *C.-B.* **1892**, 2, 423); THÖRNER (*Stahl u. Eisen* **12**, (1892) 527; *C.-B.* **1892**, 2, 131); SCHINDLER (*Z. angew. Chem.* **1893**, 11; *C.-B.* **1893**, 1, 319); MACKENZIE (*J. A. Ch.* **7**, (1892) 134; *C.-B.* **1893**, 1, 956); HOOPER (*Chem. N.* **68**, (1893) 191; *C.-B.* **1893**, 2, 1032); DE KONINGH (*Nederl. Tjdschr. Pharm.* **7**, 18; *C.-B.* **1895**, 1, 508); v. REIS (*Stahl u. Eisen* **1894**, 963; *C.-B.* **1895**, 1, 129); DE KONINCK (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 502; *C.-B.* **1895**, 1, 855); SPÜLLER

u. KAHLMANN (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 2039; *C.-B.* **1895**, 1, 232); CAMPREDON (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1051; *C.-B.* **1895**, 2, 61); SCHULTE (*Stahl u. Eisen* **16**, (1896) 865; *C.-B.* **1896**, 2, 1132); BOUCHER (*Chem. N.* **74**, (1896) 76; *C.-B.* **1896**, 2, 684); AUCHY (*J. Americ. Chem. Soc.* **18**, (1896) 406; *C.-B.* **1896**, 1, 1080); PHILLIPS (*J. Americ. Chem. Soc.* **17**, (1895) 891; *C.-B.* **1896**, 1, 65); READ (*Chem. N.* **72**, (1895) 299; *C.-B.* **1896**, 1, 391); LUCAS (*Bull. Soc. (Paris)* [3] **17—18**, (1897) 144, 150; *C.-B.* **1897**, 1, 435, 437); HERTING (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 87; *C.-B.* **1897**, 1, 519); PHILIPPS (*J. Americ. Chem. Soc.* **18**, (1896) 1079; *C.-B.* **1897**, 1, 303); BLAIR (*J. Americ. Chem. Soc.* **19**, (1897) 114; *C.-B.* **1897**, 1, 942); BOUCHER (*Chem N.* **75**, (1897) 121; *C.-B.* **1897**, 1, 769); FRANKE (*Stahl u. Eisen* **19**, (1898) 326; *C.-B.* **1898**, 1, 1307); MOORE (*J. Americ. Chem. Soc.* **21**, (1889) 972; *C.-B.* **1899**, 2, 1139); THILL (*Z. anal. Chem.* **38**, (1899) 342; *C.-B.* **1899**, 2, 493); RIEMER (*Stahl u. Eisen* **19**, (1898) 1064; *C.-B.* **1900**, 1, 62); BLOUNT (*The Analyst* **25**, (1901) 141; *C.-B.* **1900**, 2, 287); AUCHY (*J. Americ. Chem. Soc.* **23**, (1901) 147; *C.-B.* **1901**, 1, 1175); NOYES u. HELMER (*J. Americ. Chem. Soc.* **23**, (1901) 675; *C.-B.* **1901**, 2, 897); ANTONY (*Gaz. chim. ital.* **31**, (1901) 2, 274; *C.-B.* **1901**, 2, 1177); LINDLAY (*School of Mines* **23**, 24; *Stahl u. Eisen* **22**, (1901) 211; *C.-B.* **1902**, 1, 779); KNIGHT (*Americ. Chem. J.* **32**, (1904) 84; *C.-B.* **1904**, 2, 793); FORD u. WILLEY (*J. Americ. Chem. Soc.* **26**, (1904) 801; *C.-B.* **1904**, 2, 916); FRICKE (*Stahl u. Eisen* **24**, (1904) 890; *C.-B.* **1904**, 2, 727); MÜLLER (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 795; *C.-B.* **1904**, 2, 917; *Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1453); PULSIFER (*Chem. N.* **90**, (1904) 230; *C.-B.* **1904**, 2, 1622).

d) *Bestimmung im Kupfer.* — KUHN (*Z. anal. Chem.* **23**, (1884) 165); PHILLIPS (*Chem. N.* **62**, (1890) 239; *Ber.* **24**, (1891) R. 46); LOBRY DE BRUYN (*R. P. B.* **10**, 125; *C.-B.* **1892**, 1, 331); HEATH (*J. Americ Chem. Soc.* **17**, (1895) 814; *C.-B.* **1895**, 2, 1055).

e) *Bestimmung im Blei.* — Vgl. HAMPE (*Chem. Ztg.* **14**, (1891) 1777).

f) *Bestimmung in Zink.* — Vgl. FUNK (*Ber.* **28**, (1895) 3129).

g) *Bestimmung in Natriumsuperoxyd.* — Vgl. EDINGER (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 326; *C.-B.* **1895**, 2, 505). — *In Sodalaugen:* LUNGE (*Ber.* **14**, (1881) 2845).

h) *Bestimmung in organischen Verbindungen.* — Vgl. DEBUS (*Ann.* **76**, (1850) 90); HEINTZ (*Pogg. Ann.* **85**, (1852) 424; *Ann.* **136**, (1865) 225); BEUDANT, DAGUIN u. RIVOT (*Compt. rend.* **1853**, 835; *J. prakt. Chem.* **61**, (1853) 135); LIEBIG; RUSSEL (*J. prakt. Chem.* **64**, (1854) 230); CARIUS (*Ann.* **116**, (1860) 11 u. 28; **136**, (1865) 129; *Z. analyt. Chem.* **4**, (1865) 451; *Ber.* **3**, (1871) 697; *Z. analyt. Chem.* **10**, (1871) 103); WARREN (*Z. analyt. Chem.* **5**, (1866) 169); KOLBE (*Supplemente zum Handwörterbuch der Chem.* 1. Aufl., S. 205); OTTO (*Z. analyt. Chem.* **7**, (1868) 117); GINTL (daselbst **7**, (1868) 302); PEARSON (daselbst **9**, (1870) 271); MULDER (daselbst **9**, (1870) 271); KÜLZ (daselbst **11**, (1872) 353); MIXTER (daselbst **12**, (1873) 212); SAUER (daselbst **12**, (1873) 32 u. 178); BRÜGELMANN (daselbst **15**, (1876) 1 u. 175; **16**, (1877) Heft 1); MUCK (daselbst **14**, (1875) 16); MITSCHERLICH (daselbst **13**, (1874) 74; **15**, (1876) 371); *Elementaranal. vermitt. Quecksilberoxyd, Berlin, bei Mittler u. Sohn* 1875); WEIDEL u. SCHMIDT (*Ber.* **10**, (1877) 897); CLAESSON (*Z. analyt. Chem.* **22**, (1883) 177; *Ber.* **16**, (1883) 1390); KEISER (*Americ. Chem. J.* **5**, (1883) 207; *Ber.* **16**, (1883) 2529; *Z. physiol. Chem.* **9**, (1885) 273); LOEW (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **36**, (1885) 169); KLASON (*Ber.* **20**, (1887) 3065); MESSINGER (*Ber.* **21**, (1888) 2714); PRUNIER (*Compt. rend.* **109**, (1889) 904; *Ber.* **23**, (1890) R. 34); BURTON (*Americ. Chem. J.* **11**, (1889) 472; *Ber.* **23**, (1890) R. 180); ANGELI (*Gaz. chim.* **21**, (1891) 2, 163; *Ber.* **24**, (1891) R. 838); HEMPEL (*Z. angew. Chem.* **1892**, 393; *C.-B.* **1892**, 2, 543); BRÜGELMANN (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 245; *C.-B.* **1893**, 1, 581); HÖLAND *Chem. Ztg.* **17**, (1893) 99; *C.-B.* **1893**, 1, 441); DE KONINCK u. NIHOUL (*Monit sci.* [4] **8**, (1894) 504; *C.-B.* **1894**, 2, 343); MABERY (*Americ. Chem. J.* **16**, (1894) 544; *C.-B.* **1895**, 1, 359); ASBÓTH (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 2040; *C.-B.* **1896**, 1, 66); BERTHELOT (*Bull. Soc. (Paris)* [3] **21**, (1899) 513; *C.-B.* **1899**, 2, 140); HENRIQUES (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 869; *C.-B.* **1900**, 1, 61); OSBORNE (*Z. analyt. Chem.* **41**, (1902) 25; *C.-B.* **1902**, 1, 502; *J. Americ. Chem. Soc.* **24**, (1902) 140; *C.-B.* **1902**, 1, 1027); SHERMAN, Vergleichung verschiedener Methoden (*J. Americ. Chem. Soc.* **24**, (1902) 1100; *C.-B.* **1903**, 1, 196); POZZI-ESCOT (*Revue générale de Chimie pure et appl.* **7**, (1904) 240; *C.-B.* **1904**, 2, 62); PRINGSHEIM (*Ber.* **37**, (1904) 2155; *C.-B.* **1904**, 2, 262).

i) *Bestimmung in Kohle, Koks und Schlacken.* — CALVERT (*Ber.* **4**, (1871) 799; *Z. analyt. Chem.* **12**, (1873) 331; *Chem. N.* **24**, (1871) 76); ESCHKA (*Z. analyt. Chem.* **13**, (1874) 344); BAILEY (*J. Soc. Chem. Ind.* **8**, (1889) 360, *Ber.* **23**, (1890) 90, R. 32); NEILSON (*Chem. N.* **63**, (1891) 192; *Ber.* **24**, (1891) R. 535); GRITTNER (*Z. angew. Chem.* **1892**, 170; *C.-B.* **1892**, 1, 679); TORREY (*J. A. Ch.* **6**, (1892) 86; *C.-B.* **1892**, 2, 265), HAUDY (*J. A. Ch.* **6**, (1892) 611; *C.-B.* **1893**, 1, 630); HEMPEL (*Z. angew. Chem.* **1892**, 393; *C.-B.* **1892**, 2, 543); MABERY (*Americ. Chem. J.* **18**, (1896) 207; *C.-B.* **1896**, 1, 1023); HEATH (*J. Americ. Chem. Soc.* **20**, (1898) 630; *C.-B.* **1898**, 2, 676); ANTONY u. LUCCHESI (*Gaz. chim.* **29**, (1899) 1, 181; *C.-B.* **1899**, 2, 458); ALESSI (*C.-B.* **1902**, 2, 1524); REITLINGER (*J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 457; *C.-B.* **1902**, 2, 610); STODDART (*J. Americ. Chem. Soc.* **24**, (1902) 852; *C.-B.* **1902**, 2, 1076); SUNDSTROM (*J. Americ. Chem. Soc.* **25**, (1903) 184; *C.-B.* **1903**, 1, 786); Photometrische Bestimmung s. PARR u. MC. CLURE (*J. Americ. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1139; *C.-B.* **1904**, 2,

1339). — *In Brennstoffen:* Dubois (*Bull. de l'Association belge des chimistes* **15**, (1901) 225; *C.-B.* **1901**, 2, 659); Pellet (*Ann. Chim. anal. appl.* **6**, (1901) 281; *C.-B.* **1901**, 2, 741).

k) *Bestimmung im Asphalt.* — Vgl. Hodgson (*J. Americ. Chem. Soc.* **20**, (1898) 882; *C.-B.* **1899**, 1, 61); Peckham (*J. Americ. Chem. Soc.* **21**, (1899) 772; *C.-B.* **1899**, 2, 630); Langmuir (*J. Americ. Chem. Soc.* **22**, (1900) 99; *C.-B.* **1900**, 1, 785).

l) *Bestimmung im Leuchtgas.* — Vgl. Poleck (*Ber.* **10**, (1877) 2225); Knublauch (*Ber.* **15**, (1882) 2397); Poleck (*Z. analyt. Chem.* **22**, (1883) 171; *Ber.* **16**, (1883) 1390); Fairley (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, (1886) 283; *Ber.* **19**, (1886) 558); Drehschmidt (*Chem. Ztg.* **11**, (1887) 1382); Ilosva (*Bull Soc.* (*Paris*) [3] **4**, (1890) 714; *Ber.* **24**, (1891) 111); Mabery (*Americ. Chem. J.* **18**, (1896) 207; *C.-B.* **1896**, 1, 1023); Longi (*Gaz. chim.* **28**, (1897) 1 u. 322; *C.-B.* **1898**, 1, 630; 2, 311).

m) *In Gasreinigungsmassen.* — Vgl. Drehschmidt (*J. Gasbel.* **35**, (1892) 268; *C.-B.* **1892**, 1, 1007); F. Meyer (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 1319; *C.-B.* **1893**, 2, 733); Willenz (*C.-B.* **1897**, 1, 334).

Ueber die brauchbaren Bestimmungen des S im Eisen, Eisenkies, in Schlacken, Kalk, Koks, Asphalt, Kautschuk und Gasreinigungsmasse s. Herting (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 768; *C.-B.* **1899**, 2, 1885; Bemerkungen hierzu s. Thiele (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 1015; *C.-B.* **1900**, 1, 6).

n) *Bestimmung in Petroleum etc.* — Vgl. Mabery u. Smith (*Americ. Chem. J.* **13**, (1891) 232; *Ber.* **24**, (1891) R. 456); Heusler (*Z. angew. Chem.* **1895**, 285; *C.-B.* **1895**, 2, 61); Filiti (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **21**, (1899) 338; *C.-B.* **1899**, 1, 1048); Friedländer (*Kais. Gesundheitsamt* **15**, (1899) 365; *C.-B.* **1899**, 2, 406; *Chem. Ind.* 22, (1899) 343; *C.-B.* **1899**, 2, 629). — *In Oelen,* Allen (*The Analyst* **13**, 41; *Ber.* **22**, (1889) R. 71). — In den sogenannten *gefrorenen Oelen.* die ihre Eigenschaften wechselnden Mengen S verdanken, Jean (*Ann. Chim. anal. appl.* **6**, (1901) 321; *C.-B.* **1901**, 2, 867). — *Best. des Schwefelgehalts der Verbrennungsgase des Leuchterdöles* (*Petroleum*), Kissling (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 199; *C.-B.* **1896**, 1, 983).

o) *Bestimmung in Bodenarten.* — Vgl. Fr. Schulze (Fresenius, *Anleitung zur quantit. Analyse,* 6. Aufl., II. Bd., S. 666 u. 683); van Bemmelen (*Landwirtschaftl. Versuchsstationen* **27**, 279).

p) *Bestimmung in Pflanzen.* — Vgl. Knop u. Arendt (Fresenius, *Anleitg. zur quantit. Analyse,* 6. Aufl., II. Bd. S. 652); Caillat (*Compt. rend.* **29**, (1849) 137; *J. B.* **1849**, 601); Wolff (*Anleitung zur chem. Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe,* 3. Aufl., S. 167); Lechartier (*Compt. rend.* **109**, (1889) 727; *Ber.* **23**, (1890) R. 34); Berthelot (*Compt. rend.* **128**, (1899) 17; *C.-B.* **1899**, 1, 375),

q) *In antiphylloxerischen Mischungen.* — Vgl. Scarlata (*Monit. sci.* [4] **13**, (1899) 1, 409; *C.-B.* **1899**, 2, 140); Fraps (*J. Americ. Chem. Soc.* **23**, (1901) 199; **24**, (1902) 346; *C.-B.* **1902**, 1, 1175).

r) *Bestimmung im Kautschuk, Gummi.* — Vgl. Alexander (*Gummi-Ztg. Dresden* **18**, (1904) 729 u. 1042; *C.-B.* **1904**, 2, 365); Esch (*Gummi-Ztg.* **18**, (1904) 752 u. 989; *C.-B.* **1904**, 2, 365 u. 1868); Bestimmung des freien Schwefels in dem für die Gummifabrikation verwandten Goldschwefel s. Esch u. Balla (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 595; *C.-B.* **1904**, 2, 474).

s) *Bestimmung in animalischen Substanzen und Haaren.* — Vgl. Dürung (*Z. physiol. Chem.* 22, (1896) 282; *C.-B.* **186**, 2, 755). — *Im Harn:* Norton u. Smith (*J. A. Ch.* **6**, (1892) 179; *C.-B.* **1892**, 2, 181); Moreigne (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **11**, (1894) 975; *C.-B.* **1894**, 2, 1061); Mohr (*Z. physiol. Chem.* **20**, (1895) 556; *C.-B.* **1895**, 2, 184). — *Im Harn, in den Faeces und Nahrungsmitteln.* — Clerk u. Dubois (*J. Americ. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1108; *C.-B.* **1904**, 2, 1339). — Ueber den Wert genauer Schwefelbestimmungen im Harn für die Beurteilung von Veränderungen des Stoffwechsels s. Harnack u. Kleine (*Z. Biolog.* **37**, 417; *C.-B.* **1879**, 1, 891).

VII. *Anwendung.* — Zur Darst. von sehr vielen Schwefelverbb., Mussivgold, Ultramarin, Spencemetall etc., zum Vulkanisieren von Kautschuk und Guttapercha, in der Färberei. Lauth (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **19**, (1873) 401; *Monit. sci.* [3] **3**, (1873) 796; *Chem. N.* **27**, (1873) 257; *J. B.* **1873**, 1116); Walz u. Stilwell (*Chem. N.* **33**, (1876) 244; *J. B.* **1876**, 1189; Reimann (*Ber.* **10**, (1877) 1959); zu Abgüssen, Kitten; als elektr. Isolator; zur Darst. von Schießpulver, Zündhölzchen, Schwefelfäden; gegen Traubenkrankheit [beruht auf B. von SO_2, Moritz (*Ber.* **12**, (1879) 1938; *Landw. Vers.-Stat.* **25**, 1; *J. B.* **1880**, 1326); Bazarow (*J. russ. phys. Ges.* **1882**, (1) 396; *Ber.* **16**, (1883) 386)]; Wacker (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 459; *C.-B.* **1901**, 2, 13); als Arzneimittel; Anwendung sd. Schwefels zum Trocknen von Gasen s. Myers (*Ber.* **5**, (1872) 259). — Wird bei etwa 115° geschmolzener S auf beschriebenes Papier gegossen, zeigt er nach dem Erstarren einen scharfen Abdruck der Schrift, der durch Waschen nicht verschwindet und unabhängig davon ist, womit die Schrift erzeugt wurde. Lepierre (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **5**, (1891) 308; *Ber.* **24**, (1891) R. 295). „Sulfozon" nennt Roberts (*Pharm. J. Trans.* [3] **3**, (1872) 5; *J. B.* **1872**, 176) ein Schwefelpulver, das viel SO_2 enthält.

SCHWEFEL UND WASSERSTOFF.

A. Schwefelwasserstoff, H_2S.

Scheele. *Opuscula* **1**, 132.
Bertholett. *Scher. J.* **1**, 367.
Fourcroy. *Crell. Ann.* **1793**, 2, 64.
A. Vogel. *J. Phys.* **82**, 329.
Bischof. *Schw.* **39**, 68.
H. Rose. *Pogg.* **47**, 161.
Pélabon. *Compt. rend.* **124**, (1897) 35, 686; *Ann. Chim. Phys.* [7] **25**, (1902) 365; *C.-B.* **1897**, 1, 357, 898; **1898**, 2, 329; **1899**, 1, 1235; **1900**, 1, 710, 949, 1010; **1900**, 2, 13, 709, 1228; **1901**, 1, 363, 608, 927; **1901**, 2, 844; **1902**, 1, 741.
Melsens. *Phil. Mag.* [4] **46**, (1873) 410; *N. Arch. ph. nat.* **48**, (1873) 248; *Polyt. J.* **210**, (1873) 394; *Compt. rend.* **77**, (1873) 781; *J. B.* **1873**, 23.
Olszweski. *Bull. de l'Acad. de Krakau* **1890**, 57; *Ann. Phys. Beibl.* **14**, (1890) 896; *J. B.* **1890**, 477.
de Forcrand u. Fonzes-Diacon. *Compt. rend.* **134**, (1902) 281; *C.-B.* **1902**, 1, 559.
Schumann. *Ann.* **187**, (1877) 286; *J. B.* **1877**, 203.

Flüssiger H_2S. — Faradey. *Phil. Transact.* **1823**, 160 u. 189; Mc. Intosh und Mitarbeiter. *Proc. R. S.* **73**, (1904) 450, 454; *Proc. Chem. Soc.* **20**, (1904) 134; *J. chem. Soc. (London)* **85**, (1904) 1098; *C.-B.* **1904**, 2, 398.

Hydrate des H_2S. — de Forcrand und Mitarbeiter. *Compt. rend.* **94**, (1882) 967; *Ber.* **15**, (1882) 1183; *Ann. Chim. Phys.* [5] **28**, (1883) 5; *Ber.* **16**, (1883) 565; *Compt. rend.* **106**, (1888) 849, 939, 1357, 1402; *Ber.* **21**, (1888) 343 u. 511; *Compt. rend.* **134**, (1902) 281, 959; **135**, (1902) 1344; *C.-B.* **1903**, 1, 120, 318.

Alkalisulfide. — Vauquelin. *Ann. Chim. Phys.* **6**, (1817) 5; *N. Tr.* 2, 2, 270; Thénard. *Ann. Chim.* **83**, 132; *Gilb.* **44**, 94; Gay-Lussac. *Ann. Chim.* **78**, 86; *Gilb.* **41**, 328; *Schw.* **24**, 234; *Ann. Chim. Phys.* **6**, (1817) 321; *N. Tr.* **3**, 1, 195; *Ann. Chim. Phys.* **30**, (1825) 24; *N. Tr.* **12**, 2, 195; Berzelius. *Schw.* **34**, 1; Berthier. *Ann. Chim. Phys.* **22**, (1823) 225; *N. Tr.* **9**, 1, 66; *Ann. Chim. Phys.* **24**, (1823) 273; *Mag. Pharm.* **5**, 284; H. Rose. *Pogg.* **55**, (1842) 415.

Sulfide der Schwermetalle und Sulfosalze. — Deiman, Troostwyk, Nieuwland, Bondt u. Lauwerenburgh. *Crell. Ann.* **1793**, 2, 383; Arfvedson. *Pogg.* **1**, (1824) 49; *N. Tr.* **10**, 2, 144); Berzelius. *Pogg.* **6**, (1826) 425; Schneider. *Ztschr. Chem.* **1869**, 629; **1870**, 476; *Pogg. Ann.* **136**, (1869) 460; **139**, (1870) 661; **148**, (1873) 625; *J. prakt. Chem.* [2] **7**, (1873) 214; *J. B.* **1869**, 196; **1870**, 229; **1273**, 195.
Polysulfide. — Schöne. *Dissertation, Berlin* **1867**, 15; *J. B.* **1867**, 190.
Wasserstoffsupersulfid. — Drechsel. *J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 20; *C.-B.* **1871**, 682. Böttger. *Ann.* **223**, (1884) 335; *Ber.* **17**, (1884) 308. —

Kolloidale Sulfide der Schwermetalle. — Winssingee. *Bull. Acad. Belg.* [3] **15**, (1888) 390; *J. B.* **1888**, 286.

Geschichte. — H_2S wird zuerst unter dem Namen „schwefelige Dämpfe" von Libavius u. Lemery erwähnt, die dieses Gas bei der Zers. löslicher Metallsulfide beobachteten und bereits seine schwarzfärbende Wrkg. auf Bleiweiß und Silbergegenstände erkannten. Die gleiche Wrkg. nahm Boyle 1663 an dem aus Schwefelwässern sich entwickelnden Gase wahr. Rouelle 1754 und Meyer 1764 entdeckten die Brennbarkeit dieses Gases. Erst 1777 wurde H_2S von Scheele eingehend, auch nach seiner Zusammensetzung, untersucht. Von Scheele stammen auch die Darstellungsmethoden aus FeS, MnS usw. mit Säuren und aus Schwefelleber. Berthollet wies 1796 nach, daß Schwefelwasserstoff eine sauerstofffreie Säure ist und untersuchte verschiedene Sulfide; Davy und ferner Berzelius setzten diese Studien fort. Trommsdorff gab 1801 dem Gase den Namen „Hydrothionsäure". Näheres s. Kopp (*Geschichte der Chemie* **3**, 317). — Von Faraday (*Phil. Transact.* **1823**, 160 u. 189; *Kastn. Archiv* **1**, 97) 1823 verflüssigt und in feste Form übergeführt.

Reihenfolge der Abschnitte: A. Gasförmiger Schwefelwasserstoff, S. 385. — B. Flüssiger und fester Schwefelwasserstoff, S. 424.

A. Gasförmiger Schwefelwasserstoff.

Uebersicht: I. *Vorkommen*, S. 386. — II. *Bildung*, S. 386. — III. *Darstellung*, S. 389. — IV. *Physikalische Eigenschaften*, S. 392. — V. Zersetzungen, S. 394. — VI. Verbindungen. 1. Mit Wasser. a) Hydrat mit $6H_2O$, S. 399. — b) Schwefelwasserstoffwasser, S. 400. 2. Mit Basen. A. Normale Sulfide, S. 402. — B. Saure Sulfide, S. 415. — C. Polysulfide, S. 416. — D. Kolloidale Sulfide, S. 419. — E. Sulfosalze, S. 420. — VII. *Physiologisches Verhalten*, S. 421. — VIII. *Analytisches*, S. 421. — IX. *Anwendung*, S. 424. — Die Einteilung der einzelnen Abschnitte V und VI, 2 A s. am Anfange derselben.

I. *Vorkommen.* — Findet sich in vulkanischen Gasausströmungen, in Schwefelwässern, in faulen Eiern, in Kloaken. — Viele Mineralquellen enthalten H_2S neben $NaHCO_3$, freiem CO_2 und $Fe(HCO_3)_2$, so die Schwefelquellen: Kaiser-, Cornelius-, Rosen-, Quiriniumquelle zu Aachen, Liebig (*Ann.* **79**, (1851) 94), die Burtscheider Quelle, Wildenstein (*Ch. C.* **1862**, 200), die Quelle von Landeck, Meyer (*J. prakt. Chem.* **91**, (1862) 1); die Eisenquellen: Schwalbacher Quelle, Quelle von Bad Neudorf, Birresborner Quelle, Fresenius (*Ber.* **10**, (1877) 688). Das Birresborner Mineralwasser enthält nach Vohl (*Ber.* **10**, (1877) 1214) kein H_2S, da freies $Fe(OH)_3$ vorkommt. — Findet sich in Schwefelquellen sehr häufig als Alkalisulfhydrat. Garrigou (*Compt. rend.* **79**, (1874) 487, 683; *Ann. Chim. Phys.* [5] **3**, (1874) 195; *J. B.* **1874**, 968); s. a. Fichol (*Compt. reud.* **79**, (1874) 610, 768). — Ursprung der Schwefelthermalquellen s. Gautier (*Compt. rend.* **132**, (1901) 740; *C.-B.* **1901**, 1, 1244). — Schwefeltherme in Deutsch-Altenburg s. Ludwig u. Panzer (*Wien. klin. Wochenschrift* **12**, (1899) 708; *C.-B.* **1899**, 2, 402). Schwefelquellen von Luchon, Departement Haute Garonne s. Garrigou (*Compt. rend.* **79**, (1874) 541; *J. B.* **1874**, 1331); vom Valle del Gallo s. Agrestini (*Gaz. chim.* **22**, (1892) 2, 287; *C.-B.* **1893**, 1, 70); von Kolop s. v. Lengyel (*Földtani Közlöng* **23**, 293; *C.-B.* **1895**, 1, 443); in Deutsch-China s. Nebel (*Pharm. Ztg.* **45**, (1900) 385; *C.-B.* **1900**, 2, 139; *Pharm. C.-H* **44**, (1902) 134; *C.-B.* **1903**, 1, 935); auf Japan s. v. Drasche (*Jahrb. Min.* **1879**, 41; *J. B.* **1879**, 1272); am Südabhange der Belucha im Altai s. Schmidt (*N. Petersb. Acad. Bull.* 28, (1883) 492; *J. B.* **1883**, 1948); in Arasan bei Kopal im Südosten der Kirgisensteppe s. Schmidt (*N. Petersb. Acad. Bull.* **28**, (1883) 487; *J. B.* **1883**, 1949).

Vork. in den natürlichen Gasen von Point Albino (Canada) und anderen Naturgasen in der Nähe des Niagarafalles s. Phillips (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1897) 696); in Hohlräumen im Staßfurter Salzlager s. Pfeiffer (*Arch. Pharm.* **227**, (1889) 1134; *Ber.* **23**, (1890) R. 192), in Kalkstein- und Marmorarten s. Spring (*Ann. de la Soc. géol. de Belg.* *16. Bull.* **1889**; *J. B.* **1889**, 2658); H_2S verursacht den Geruch des bei Grenville auftretenden Stinkkalklagers der laurentischen Formation. Harrington (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [4] **19**, (1904) 345; *C.-B.* **1905**, 1, 1611). — Vork. im Magen s. Boas (*D. Mediz. Wochenschr.* **1892**, 49; *C.-B.* **1893**, 1, 433), im Harn s. Müller (*Berl. klinische Wochenschrift* **1887**, 23; *Ber.* **21**, (1888) R. 752).

II. *Bildung.* 1. *Aus den Elementen.* — a) Wenn man S in H längere Zeit bis zum Verdampfen erhitzt oder H durch geschmolzenen S leitet. Die Verb. erfolgt sehr langsam und unvollkommen, so daß auch nach längerer Behandlung viel reiner H übrig bleibt. Das Vol. des Gases wird hierbei nicht geändert. Scheele, H. Davy. — Bildet sich, wenn man Schwefeldampf und H bei 400° über Bimsstein leitet, Corenwinder (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, (1852) 77; *Ann.* **84**, (1852) 225; *J. B.* **1852**, 321), wenn H durch sd. S geleitet, Cossa (*Ber.* **1**, (1868) 117; *J. B.* **1868**, 157) oder mit S im geschlossenen Rohr auf 440° erhitzt wird, Hautefeuille, bei Anwendung reinen Wasserstoffs schon, wenn der S zum Teigigwerden erhitzt wird, reichlicher beim Sieden. Merz u. Weith (*Zschr. Chem.* **12**, (1869) 586; *Ber.* **2**, (1869) 341). Auch wenn ein Leuchtgasstrom über sd. S geführt wird, entsteht reichlich H_2S. Taylor (*Chem. N.* **47**, (1883) 145). — Schwefeldampf verbrennt im Wasserstoff. Cossa. — Dementgegen ist nach Myers (*Compt. rend.* **74**, (1872) 197; *Ber.* **1872**, 259; *J. B.* **1872**, 175) die B. aus den Elementen bei der Temp. des sd. S unmöglich, da sich H_2S schon bei etwa 400° zersetzt. Das hierbei beobachtete Auftreten von H_2S hat seinen Grund in dem unvermeidlichen Feuchtigkeitsgehalt des H. — Die direkte Vereinigung von S und H beginnt bei 120°, und bei 200° ist die B. von H_2S schon sehr merkbar. Januario (*Gaz. chim.* **10**, (1880) 46; *J. B.* **1880**, 255). — Die Menge des gebildeten H_2S hängt ab von der Höhe der Temp. und der Menge H_2S, welcher, nachdem er von geschmolzenem S absorbiert worden war, beim Erstarren desselben wieder frei wird. Bei ca. 215° findet schon direkte Vereinigung statt, zwischen 215 und 350° geht die Vereinigung bis zu einem gewissen Grenzwert vor sich, der nicht durch umkehrbare Rk. bedingt ist, denn H_2S zerlegt sich nicht innerhalb dieser Temperaturgrenzen, sondern die Rk. bildet einen Fall von „falschem Gleichgewicht". Bei 440° wird H_2S wieder teilweise dissoziert. Wird der reine H durch ein Gemenge von H und N ersetzt, so ist die Maximalmenge H_2S geringer als bei An-

wendung reinen Wasserstoffs. Pélabon (*Compt. rend.* **124**, (1897) 35, 686; *C.-B.* **1897**, 1, 357, 898). — Nach Bodenstein (*Z. physik. Chem.* **19**, (1899) 315; *C.-B.* **1899**, 2, 331) ist die Rk. unterhalb 350° keineswegs ein Fall von falschem Gleichgewicht, sondern verläuft, ohne in meßbarer Weise durch den Zerfall des H_2S begrenzt zu sein, bis zum Verbrauch einer der beiden Komponenten. Bei Anwendung einer begrenzten Menge H ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Wasserstoffdruck in jedem Augenblicke und bei variablem Dampfdruck des Schwefels der Quadratwurzel aus diesem proportional. Daraus folgt, daß der Uebergang $S_8 \rightleftarrows 4S_2$ sehr langsam, $S_2 \rightarrow 2S$ sehr rasch und $H_2 + S \rightarrow H_2S$ mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich geht. Die vollständige Umwandlung $S_8 \rightarrow S$ scheint nicht nach demselben Gesetz wie $H_2 + S \rightarrow H_2S$ zu verlaufen, da die Bildungsgeschwindigkeit von H_2S, die von 250 bis 260° um 1.39 wächst, zwischen 350 bis 360° um 1.77 zunimmt. — Auch Konowaloff (*J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 371; *C.-B.* **1898**, 2, 657) beobachtete bei 310° eine vollständige Vereinigung von H und S. —

Schwefeldampf und H vereinigen sich leicht durch den elektrischen Funken. Chevrier (*Compt. rend.* **69**, (1869) 136). — Der zwischen zwei von Schwefelblumen umgebenen Platindrähten in einer Wasserstoffatmosphäre überspringende Induktionsfunke erzeugt H_2S. Dieser entsteht auch aus Schwefeldämpfen und reinem H im dielektrischen Zustande, Boillot (*Compt. rend.* **70**, (1870) 97; **76**, (1873) 628 und 869; *J. B.* **1873**, 119); ebenso beim Durchschlagen elektrischer Funken durch (feuchten?) geschmolzenen Schwefel. Grove (*J. Chem. Soc. (London)* [2] **1**, (1863) 263; *J. B.* **1863**, 57). —

b) Wenn bei der Elektrolyse von destilliertem W. mittels eines mäßig starken Stromes die Platinelektroden mit Schwefelstückchen in Berührung sind, so bildet sich am negativen Pol H_2S, am positiven Pol H_2SO_4. Bei nicht unmittelbarer Berührung mit dem S entstehen nur H und Sauerstoff. Becquerel (*Compt. rend.* **56**, (1863) 237; *J. B.* **1863**, 116). — Bildet sich bei gewöhnlicher Temp. aus naszierendem H und S, in geringer Menge auch bei der Elektrolyse von W., welches fein zerteilten S enthält. Cossa. — Der durch Einw. von HCl auf Al, Fe oder Zn entwickelte H kann sich direkt mit in der Fl. suspendiertem S verbinden. Die Menge des gebildeten H_2S ist verschieden; am meisten entsteht bei Al, am wenigsten bei Zn. Cloëz (*Compt. rend.* **47**, (1858) 819; *J. B.* 1858, 79; s. auch *J. B.* **1878**, 293). Der aus Sn und HCl, $SnCl_2$ und HCl, Zn und Essigsäure naszierende H gibt mit S etwas H_2S, dessen Menge durch Ggw. eines Lösungsmittels für S wie Essigsäure, weniger gut Alkohol, erheblich gesteigert wird. Trautmann (*Bull. Soc. (Mulhouse)* **1891**, 87; *C.-B.* **1891**, 1, 957; *J. B.* **1891**, 407).

2. *Aus Schwefel und Wasser.* — a) Wenn Schwefeldampf und Wasserdampf über glühende poröse Substanzen, wie Bimsstein oder Siliciumdioxyd geleitet werden. Corenwinder (*Compt. rend.* **53**, (1861) 140; *J. B.* **1861**, 112). Beim Durchleiten derselben durch eine glühende Steingutröhre bildet sich eine Spur H_2S und im Destillate findet sich Pentathionsäure. Gripon (*Compt. rend.* **56**, (1863) 1137; *J. B.* **1863**, 148). Die B. beider findet schon beim Ueberleiten von Wasserdampf über schmelzenden S statt. Myers (*J. prakt. Chem.* **108**, (1869) 23). — b) Beim Erhitzen von S mit W. im zugeschmolzenen Rohr auf 200° bilden sich unter Blaufärbung der Fl., die beim Erkalten verschwindet, H_2S und H_2SO_4, beim Kochen unter gewöhnlichem Druck keine H_2SO_4, aber etwas H_2S, beim Einleiten von Schwefeldampf in W. entsteht viel H_2S. Geitner (*Ann. Pharm.* **129**, (1864) 350; *J. B.* **1864**, 140). Wasser entwickelt beim Kochen mit S viel H_2S. Girard (*Compt. rend.* **56**, (1863) 797; *J. B.* **1863**, 147). Reines W. wird beim Kochen mit reinem S nicht zersetzt. Mitunter findet sich zwar S, der eine Spur H_2S bildet; er tut es aber nicht mehr, nachdem er mit

J oder $KMnO_4$ behandelt ist; die Schwefelwasserstoffbildung ist also wohl durch die Ggw. fremder Körper bedingt. Selbst bei 150 bis 170° wurde nur einmal unter vier Versuchen H_2S gebildet. GÉLIS (*Compt. rend.* **56**, (1863) 1014; *J. B.* **1863**, 148). — Auch durch Behandlung mit J oder $KMnO_4$ vollkommen gereinigter S entwickelt beim Kochen mit Wasser H_2S und SO_2; bei der Dest. mit W. geht etwas S in die Vorlage über, und zwar nicht durch Zers. von SO_2 durch H_2S, sondern durch wirkliche Verflüchtigung des S mit den Wasserdämpfen. Bei Zutritt der Luft wird auch H_2SO_4 gebildet. CROSS u. HIGGIN (*J. Chem. Soc.* (*London*) **35**, (1879) 249; *Ber.* **12**, (1879) 846). — Beim Aufbewahren von Schwefelblumen unter Quellwasser bei Luftabschluß bildet sich schon bei gewöhnlicher Temp. H_2S. Bei lufthaltigem W. dagegen, bei destilliertem W., bei Ggw. von viel Kreide, Gips, luftfrei gekochtem Kohlenpulver, etwas Phenol, CS_2 oder Säure tritt erst bei 150° geringe H_2S-Bildung ein; die B. in Quellwasser beruht also auf Bakterienwirkg. BÖHM (*Monatsh. Chem.* **3**, (1882) 224; *Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **85**, (1882) 554; *Ber.* **15**, (1882) 1337; *J. B.* **1882**, 226). Die B. von H_2S beim Kochen von S mit W. wird durch Phenol nicht verhindert. DAMMER (*Handbuch der anorg. Chem.* **1892**, 1. Bd., 608).

3. Beim Kochen von S mit Alkalisulfiden und Wasser, FORDOS u. GÉLIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **18**, (1846) 86), GIRARD, auch von Na_2S-Lsg. für sich und von S mit wss. $Na_4P_2O_7$, GIRARD, entwickelt sich H_2S. — Die niederen Sulfide der Alkalien und Erdalkalien geben H_2S nur bei Kochhitze; Pyrit, Bleiglanz, Zinkblende erst bei 150 bis 200°. BÖHM. Daher tritt bei der Abröstung des S in dem als Deckfarbe verwandtem ZnS, $BaSO_4$ usw. durch Einw. überhitzter Wasserdämpfe H_2S auf. MEISSNER (*Chem. Ind.* **1878**, 412; *J. B.* **1878**, 1133). — Bildet sich beim Kochen von As_2S_3 mit W., Realgar gibt nur anfangs H_2S-Entw. DE CLERMONT u. FROMMEL (*Compt. rend.* **87**, (1878) 330; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **30**, (1878) 145; *J. B.* **1878**, 125).

4. Bei der Zers. von Schwefelbor und Schwefelphosphor durch Wasser. —

5. Bei der Einw. von S auf gasförmige oder sehr konz. wss. HJ in der Wärme. Dieser Vorgang ist ein umkehrbarer; in der Kälte scheiden sich beim Sättigen einer Lsg. von J in wss. HJ mit H_2S Schwefelkristalle aus. HAUTEFEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **54**, (1858) 50).

6. Durch Reduktion der Sauerstoffsäuren des Schwefels, z. B. durch Wasserstoff oder durch Einw. von einigen Metallen und verdünnter Säure auf H_2SO_3 oder H_2SO_4. — Bildet sich in kohlendioxydhaltigem Gipswasser bei Ggw. von Eisen. ROSENBLUM (*J. Gasbel.* **38**, (1895) 385; *J. B.* **1895**, 518).

7. Aus CS_2 und Wasserstoff (s. CS_2). — Aus HCNS oder KCNS und Wasserstoff. SESTINI u. GUNADO (*J. Chem. Soc.* (*London*) **1882**, 1180); HESLOP u. SHORES (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, (1901) 320).

8. Beim Zusammenbringen verschiedener Metallsulfide mit verd. Säuren: $FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4$ (vgl. Darstellung, S. 389).

9. Beim Erhitzen schwefelhaltiger organischer Verbb. für sich oder beim Erhitzen anderer mit S. — Merkaptan und Alkohol entwickelt mit Natriumhydrosulfid H_2S, BÖTTGER (*Ann.* **223**, (1884) 436); beim Kochen von Malonsäureäther mit Schwefel entsteht H_2S, MICHAEL (*Americ. Chem. J.* **9**, (1887) 127; *J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 454; *J. B.* **1887**, 1539); ebenso beim Kochen von Milch. SCHREINER (*C.-B.* **1878**, 588; *J. B.* **1878**, 1145); UTZ (*Milch-Ztg.* **32**, 354; *C.-B.* **1903**, 2, 133).

10. Durch Bakterienwirkung, daher beim Faulen schwefelhaltiger organischer Substanzen, im menschlichen Magen, STRAUSS (*Berl. klin. Wochenschrift* **33**, (1896) 385; *C.-B.* **1896**, 2, 109), in stehenden Gewässern u. a. — Solche Bakterien sind der Bacillus sulfhydrogenus von MIQUEL (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **32**, (1879) 127; *Ber.* **12**, (1879) 2152), der aus S, koagulierten Albuminaten und vulkanisiertem Kautschuk H_2S zu entwickeln vermag und sich in Jauche-, Trink- oder Regenwässern findet; die Tyrothrix-Arten von DUCLAUX, ein von ROSENHEIM beschriebener Bazillus. Wird den Kulturen der Bazillen des Darmes, des Zahnfleisches, des Wassers, des Bacillus pyogenes foëtidus fein verteilter S beigemengt, so entwickelt sich gleichfalls H_2S und zwar nach MIQUEL durch H in statu nascendi. DEBRAYE u. LEGRAIN (*Compt. rend. soc. biolog.* **42**, 466; *Ber.* **24**, (1891) R. 466). Die Hauptbildner des H_2S aus Eiweißkörpern, S, Sulfiten, Hydrosulfiten, Thiosulfaten, Tetra- und Pentathionaten, aber *nicht* aus Sulfaten, sind die in Stadtgräben vorkommenden Bakterien der Gattung „Aërobakter“. Die Sulfate werden

vom Spirillum desulfuricans zu H_2S reduziert, Beijerinck (*C.-B. Bakteriol.* [2] **6**, 193; *C.-B.* **1900**, 1034; *Arch. néerl. sc. nat.* [2] **4**, 1; *C.-B.* **1901**, 1, 791); s. a. Holschernikoff (*C.-B.* **1889**, 1, 595; *J. B.* **1889**, 2242).

11. Bildet sich beim Bestreuen verschiedener Pflanzen mit S, besonders reichlich an den Teilen, an denen die Vegetationsvorgänge am tätigsten sind. Pollacci (*Ber.* **9**, (1876) 84); aus dem S, der in den Zellen der Sulfuraren enthalten ist neben NH_4CNS, Olivier (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1806; *Ber.* **21**, (1888) 667). Näheres über B. beim Wachstum verschiedener Pflanzen und Pflanzenteile s. Boehm (*Wien. Akad. Ber.* 2. Abt. **85**, (1882) 554).

12. Bildet sich aus S durch alkoholische Gärung. Sostegni u. Sannino (*Staz. sperim. agrar. ital.* **18**, (1890) 437; *J. B.* **1890**, 2291). — Durch Behandlung von Bierhefe mit A. erhielt de Reyl-Pailhade (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1683; *Ber.* **21**, (1888) 538; *Compt. rend.* **107**, (1888) 43; *Ber.* **21**, (1888) 668; *Compt. rend.* **108**, (1889) 356; *J. B.* **1889**, 2132) eine Lsg., die mit Schwefel H_2S entwickelt und nach Verfasser eine diastatische Substanz „Philothion" enthält. Diese Substanz findet sich im Tierreich (in frischem Schafblut, Hühnereiweiß. Muskelgewebe eines frisch geschlachteten Rindes) und im Pflanzenreich (in Spargelschößlingen) und bewirkt, daß beim Behandeln verschiedener tierischer Gewebe mit S dieser teilweise in H_2S umgewandelt wird. — Crouzel (*J. B.* **1892**, 2830) fand eine H_2S-bildende Hefe, die nur in neutralen oder sauren, nicht in alkoh. Lsgg. existenzfähig ist. Nach Gay (*C.-B.* **1892**, 1, 756) existiert die Hefe von Crouzel nicht; H_2S bildet sich dadurch, daß die Kulturen von Bierhefe und Gipswasser durch Bakterien und Schimmelpilze von außen infiziert werden. — Rösing, Abelous u. Ribaut halten die H_2S-Bildung durch Organextrakte nicht für einen diastatischen Vorgang, sondern (nach Rösing) für die Folge einer Oxydation des Albumins in Ggw. von W. Nach Pozzi-Escot (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] 27, (1902) 692; *C.-B.* **1902**, 2, 464; *Compt. rend.* **137**, (1903) 495; *J. B.* **1903**, 333) ist die B. besonders durch Hefeextrakt diastatischer Natur. S. a. Schander (*Jahrb. d. Vertreter d. angew. Botanik* 2, 85), Will (*Z. f. ges. Brauw.* **28**, 108 und 285; *C.-B.* **1905**, 1, 1176).

Der in natürlichen Schwefelwässern vorkommende H_2S ist vor allem durch Zers. des durch Reduktion von Gips entstandenen CaS gebildet, (ferner nach 10). — Burghardt (*Chem. N.* **37**, (1878) 49; *J. B.* **1878**, 273) schließt aus der beobachteten Zers. von Eisenpyriten beim Erhitzen mit W. in zugeschmolzenen Röhren in Ferro-, Ferrisulfat, freie H_2SO_4 und H_2S, daß H_2S und natürlich vorkommende Sulfide im Inneren der Erde auch ohne Reduktion der Sulfate durch organische Stoffe gebildet werden können.

III. *Darstellung.* 1. *In nicht völlig reinem Zustande.* — a) Man läßt bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temp. ungefähr achtfach verd. H_2SO_4 einwirken auf: FeS (liefert das Gas langsam und anhaltend, fast immer mit H gemengt); — wss. FeS (durch kurzes Erwärmen eines aus 1 T. Schwefelblumen, 2 T. Eisenfeile und etwas W. gemengten Breies bei Luftabschluß erzeugt, Tourte (*Berl. Jahrb.* **18**, 202); Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* **7**, (1818) 314); liefert das Gas sehr rasch und schnell vorübergehend, leicht mit H vereinigt; läßt sich nicht gut aufbewahren); — CaS (durch Glühen von 3 T. Gips mit 1 T. Kohle im bedeckten Tiegel bereitet; liefert das Gas rasch, vorteilhaft, läßt sich nicht sehr lange aufbewahren); — Kalischwefelleber (alte Methode); — unreines MnS (durch Glühen von 6 T. $MnSO_4$ mit 1 T. Kohle, Berthier, oder von 5 T. geglühtem Braunstein mit 2 T. S und 1 T. Kohle bereitet; entwickelt das Gas sehr rasch, verdirbt bei längerem Aufbewahren); — Natriumeisensulfid (durch Schmelzen von 2 T. Schwefelkies mit 1 T. trockenem Na_2CO_3 erhalten, Berthier). — b) Man übergießt ein Gemenge von PbS und granuliertem Zn mit HCl, die mit ihrem 20-fachen Vol. W. verd. ist. Casamajor (*Chem. N.* **44**, (1881) 44); Skey (*Polyt. C.-B.* **27**, (1861) 593; *Chem. N.* **27**, (1873) 161; *Monit. sci.* [3] **3**, (1873) 1103; *Pharm. J. Trans.* [3] **3**, (1873) 827; *Polyt. J.* **208**, (1873) 236; *J. B.* **1873**, 194). — PbS gibt mit HCl und NaCl-Lsg. H_2S. Stolba (*C.-B.* **1887**, 1217). — c) *Für technische Zwecke.* — α) SO_2 wird zers. durch Wasserdampf mit Hilfe eines Dampfstrahlgebläses, welches das Gemisch in einen mit glühenden Kokes gefüllten Schachtofen bläst. Hartmann (*Polyt. J.* **237**, (1880) 143; *J. B.* **1880**, 1279). — β) Aus Sodarückständen, die mit Sägemehl und h. W. zu einem Brei angerührt zu Röhren gepreßt werden und an der Luft erhärten. Durch Vergasung derselben mit Wasserdampf bei hoher Temp. entweicht der S als H_2S. Grouven (*Polyt. J.* **255**, (1885) 206; *J. B.* **1885**, 2074). — Die durch Zers. des NH_4Cl aus dem Ammoniak-Sodaprozeß mit Leblanc-Sodarückständen oder anderen CaS ent-

haltenden Massen gebildeten $(NH_4)_2S$-Dämpfe werden von W. oder einer schwach ammoniakalischen Lsg. aufgenommen. Aus dieser wird durch Kohlendioxyd H_2S frei gemacht. PARNELL u. SIMPSON (*Ber.* **20**, (1887) 439; *J. B.* **1887**, 2553). — DRAPER (*Chem. N.* **50**, (1884) 292; *Ber.* **18**, (1885) R. 101) leitet die Dämpfe einer $(NH_4)_2S$-Lsg. mit Hilfe eines schwachen Luftstromes in verd. H_2SO_4. (S. a. *D. R.-P.* 43907). — Im allgemeinen wird der aus Sodarückständen (vgl. Bd. II. 1, 429) gewonnene H_2S gleich in S übergeführt. Das erste erfolgreiche Verfahren zur Verarbeitung der LEBLANC-Sodarückstände stammt von SCHAFFNER (1861) und wurde modifiziert von MOND (*Ber.* **3**, (1870) 842); s. a. GUCKELBERGER (*J. B.* **1868**, 926). Man läßt die nassen Rückstände durch längeres Liegen an der Luft oder durch Blasen mit Preßluft oxydieren, so daß Sulfhydrat, Polysulfid, Sulfit und Thiosulfat, das weiter in Sulfit und Sulfat übergeht, entstehen. Die Masse wird mit W. ausgelaugt und mit verd. HCl zers.; der entwickelte H_2S setzt sich mit gleichzeitig entwickeltem SO_2 gleich zu S um. Nach MOND und nach STAHLSCHMIDT (*Polyt. J.* **205**, (1872) 229; *J. B.* **1872**, 977) sollen sich bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure $H_2S_3O_6$ und durch deren Zers. $CaSO_4$ bilden. SCHAFFNER führt die B. von Gips auf einen H_2SO_4-Gehalt der HCl zurük. Nach LUNGE (*Ber.* **11**, (1878) 521; *Chem. Ind.* **1878**, 227; *Polyt. J.* **228**, (1878) 252; *J. B.* **1878**, 1131) tritt keine Gipsbildung ein; $H_2S_3O_6$ bildet sich nur bei unvollständiger Sättigung mit HCl. — Nach der Methode von SCHAFFNER u. HELBIG (*D. R.-P.* 4610 (1878); *Ber.* **12**, (1879) 707; *Polyt. J.* **231**, (1879) 345) wird H_2S aus den frischen Sodarückständen durch Behandlung mit $MgCl_2$ bei höherer Temp. entwickelt nach $CaS + MgCl_2 + 2H_2O = CaCl_2 + Mg(OH)_2 + H_2S$; nach WELDON (*Ber.* **5**, (1872) 340) mittels CO_2 und Wasserdämpfen. Hieran knüpft das CHANCE-CLAUS-Verfahren an. Die mit W. zu einem dünnen Brei angerührten, event. zerkleinerten frischen Rückstände werden in mehrere hohe eiserne Zylinder gefüllt und mit Kalkofensäure geblasen. Im Zylinder 1 sättigt das CO_2 den Aetzkalk und verwandelt CaS in $Ca(SH)_2$: $2CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + Ca(SH)_2$, so daß zunächst kein H_2S frei wird: erst ein Ueberschuß von CO_2 macht H_2S frei: $Ca(SH)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2H_2S$. Der freiwerdende H_2S wird in den folgenden Zylindern zu $Ca(SH)_2$ gebunden, während der N der Kalkofensäure austritt. CHANCE erhielt ein an H_2S sehr reiches Gas, indem er den N aus den letzten Zylindern entweichen ließ, bis H_2S zu erscheinen anfing, dann die an $Ca(SH)_2$ reichsten Zylinder an das Ende des Systems anschaltete, so daß nun ein konz. Schwefelwasserstoffgas mit 35 Vol. Proz. austrat, das zu H_2SO_4 oder viel vorteilhafter mit Hilfe des CLAUS-Ofens zu S verbrannt wird (s. I. 1, 335). OST (*Chem. Technologie* **1903**, 95). Näheres s. LUNGE (*Handbuch der Sodaindustrie* 2. Aufl. (1893) Bd. 1); auch MACTEAR (*J. B.* **1877**, 1146; **1878**, 1129; *Chem. Ind.* **1878**, 11); ROWAN (*Ber.* **4**, (1871) 893); KRAUSHAAR (*Polyt. J.* **226**, (1878) 412; *J. B.* **1878**, 1130); SCHEURER-KESTNER (*Chem. Ind.* **1880**, 167; *J. B.* **1880**, 1293); PECHINEY (*Engl. P.* 3194 (1879); *Ber.* **13**, (1880) 1488); AARLAND (*D. R.-P.* 10486 (1879); *Ber.* **13**, (1880) 1763); OPL (*Polyt. J.* **246**, (1882) 37; *D. R.-P.* 23142 (1882); *J. B.* **1882**, 1392; *Ber.* **16**, (1883) 1889); WELDON (*Engl. P.* **99**, (1883); *Ber.* **17**, (1884) 90); RAWES (*Polyt. J.* **253**, (1885) 158; *J. B.* **1885**, 2075); KYNASTON (*D. R.-P.* 34825 (1885); *Polyt. J.* **260**. (1886) 232; *Ber.* **19**, (1886) 324); PARNELL u. SIMPSON (*Engl. Pat.* 2831 (1889); *J. B.* **1889**, 2646). — d) Durch Einleiten von Leuchtgas, welches freien H enthält, in kochenden in einer aufwärts gerichteten Retorte befindlichen Schwefel, wobei die Kohlenwasserstoffe unverändert bleiben. TAYLOR, *Chem. N.* **47**, (1883) 145; *Ber.* **16**, (1883) 1094). — e) Aus $BaSO_4$ oder $SrSO_4$. — Gepulvertes $BaSO_4$ oder $SrSO_4$ wird mit Kohle im Flammofen reduziert und das Sulfid im Kupolofen bei 370 bis 470° mit überhitztem W.-Dampfe behandelt: $Ba{SH \atop OH} + H_2O = Ba(OH)_2 + H_2S$. Der Schwefelwasserstoff wird durch Abkühlung von W.-Dampf befreit (und dann verbrannt. S. bei Schwefel, S. 335). URQUHART (*Engl. Pat.* 5428 (1883); *Ber.* **17**, (1884) R. 509). —

Der nach diesen Methoden gewonnene H_2S ist stets verunreinigt, besonders der aus käuflichem FeS entwickelte enthält mehr oder weniger AsH_3 und PH_3 infolge Arsengehalt des FeS, KUBEL, und der H_2SO_4, MYERS (*Ann.* **159**, (1871) 124), und fällt aus NaOH allmählich einen schwarzgrünen Nd., der Fe, bzw. auch Mn und C enthält und durch eine Verunreinigung des H_2S mit flüchtigen Fe- oder Mn-Tetrakarbonylen oder flüchtigen Sulfokarbonylverbb. entsteht. KUNZ-KRAUSE (*Pharm. C.-H.* **37**, (1896) 569; *C.-B.* **1896**, 2, 650).

2. *In reinem Zustande.* a) *Durch Anwendung reiner Ausgangsmaterialien.* —

α) Man erhitzt arsenfreies Sb_2S_3 mit konz. HCl (das Gas ist auch frei von H). — *β*) Man nimmt statt des natürlichen Schwefeleisens und H_2SO_4 künstlich gefälltes, reines FeS und H_2SO_4, Draggendorf; — Na_2S und arsenfreie H_2SO_4, Finkener (*Ber.* **11**, (1878) 1641); Hampe (*Chem. Ztg.* **14**, (1890) 1777; *Ber.* **24**, (1891) R. 221); — CaS und HCl, Otto (*Ber.* **12**, (1879) 215); — BaS und HCl, Mohr (*Chem. Toxikologie f. Gewichtsuntersuchungen, Braunschweig*, **1874**, 21); Winkler (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 26; *Ber.* **21**, (1888) R. 457); — Würfel, aus 4 T. CaS und 1 T. gebranntem Gips mit wenig W. geformt, die im Kipp'schen App. mit verd. HCl einen ruhigen H_2S-Strom liefern, Fresenius (*Z. analyt. Chem.* **26**, (1887) 339; *J. B.* **1887**, 2393); — ZnS, auf nassem Wege dargestellt, und HCl, Hager (*Pharm. C.-H.* 25, (1884) 213). — *γ*) Durch Zers. der Sulfide der alkal. Erden mittels CO_2, Bong (*Chem. Ind.* **1880**, 90; *J. B.* **1880**, 1300); oder durch Einleiten von CO_2 in die Sulfhydratlsgg. von Ca und Ba, erhalten durch Sättigen der Hydroxyde mit rohem H_2S. Kosmann. Aus $(NH_4)_2S$ und CO_2, Parnell u. Simpson (*D. R.-P.* 44312; *Ber.* **21**, (1888) R. 804), oder NH_4HCO_3. Parnell u. Simpson (*D. R.-P.* 35232 (1885); *Ber.* **19**, (1886) R. 325). — *δ*) Aus $Ca(SH)_2$-Lauge durch Behandlung mit hoch gespanntem Wasserdampf, v. Miller u. Opl (*D. R.-P.* 28067 (1884); *Ber.* **17**, (1884) R. 390); Michler (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 659; *C.-B.* **1897**, 2, 724). — Durch Erhitzen einer Lsg. von $Mg(SH)_2$ (Darstellung vgl. S. 416) auf 60 bis 100° tritt sehr regelmäßige H_2S-Entw. ein. — *ε*) Durch gelindes Erwärmen eines mit W. zu einem Brei angerührten Gemenges von 2 T. $MgCl_2$ und 1 T. CaS nach: $MgCl_2 + nH_2O = Mg(OH)_2 + 2HCl + (n-2)H_2O$ und $CaS + 2HCl = CaCl_2 + H_2S$. Habermann (*Z. angew. Chem.* **1890**, 116; *Chem. Ztg.* **13**, (1889) 314; *J. B.* **1890**, 466). — *ζ*) Man erhitzt im Glaskolben ein Gemenge von gleichen Teilen S und Rindstalg, Reinsch (*J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 142), oder Paraffin, Galletly (*Chem. N.* 24, (1871) 162; *J. B.* **1871**, 209). Man erhält unter Aufschäumen reinen H_2S; so oft man denselben gebraucht, erhitzt man den Kolben. Manchmal treten dabei Explosionen auf, die nach Fletcher (*Chem. N.* **40**, (1879) 154) durch Zusatz von Tonröhrenstückchen vermieden werden; nach Johnston (*Chem. N.* **40**, (1879) 167; *J. B.* **1879**, 203) verhindern diese die Explosionserscheinungen nicht. — Das Auftreiben des S wird vermieden, wenn man statt Paraffin Oleonaphta anwendet, von der man pro Minute etwa drei bis fünf Tropfen zu geschmolzenem S bei 350 bis 400° zufließen läßt. Lidow (*J. russ. phys. Ges.* **1881**, 1, 514; *Ber.* **14**, (1881) 2712). — Prothière (*L'Union pharmac.* **1902**, Nr. 12; *Pharm. Ztg.* **48**, (1902) 78; *C.-B.* **1903**, 1, 492) wendet ein Gemisch von 30 T. Vaseline und 70 T. S an. — *η*) Durch Eintragen von Baryumsulfokarbid (gewonnen durch Schmelzen von 2 Tln. $BaSO_4$ und 1 Tl. Kohle im elektrischen Ofen) in zu fällende Metallsalzlsgg. wird der H_2S in diesen selbst erzeugt. Martino (*D. R.-P.* 144003; *C.-B.* **1903**, 2, 610). —

b) *Durch Reinigung des nach 1. dargestellten nicht völlig reinen Gases.* — *α*) Zur Entfernung des As leitet man das AsH_3-haltige Gas durch vier Waschflaschen, von denen die ersten drei je 1 Tl. HCl und 2, bzw. 4 und 8 Tl. W. enthalten: die letzte enthält nur Wasser. Lenz (*Z. anal Chem.* **22**, (1883) 339; *Chem. N.* 48, (1883) 147; *Ber.* **16**, (1883) 2938; **17**, (1884) 209). Nach Hager (*Pharm. C.-H.* 25, (1884) 213) und Otto (*Ber.* **16**, (1883) 2947) ist diese Reinigung nicht vollständig. — *β*) Man leitet das Gas über auf 300 bis 350° erhitztes K_2S_3 (Schwefelleber): $2AsH_3 + 3K_2S_3 = 2AsS_3K_3 + 3H_2S$. v. d. Pfordten (*Ber.* **17**, (1884) 2897). — *γ*) Man leitet das trockene Gas über festes J, durch welches AsH_3 unter B. von AsJ_3 und HJ gebunden wird; event. mitgerissener Joddampf wird in Waschwassern als HJ absorbiert. H_2S wird dabei nicht verändert. Jacobsen (*Ber.* **20**, (1887) 1999). Skraup (*Z. österr. Apoth.-V.* **34**, 72; *C.-B.* **1896**, 1, 469). — *δ*) Von O wird das Gas durch $CrCl_2$ befreit und dann mit P_2O_5 getrocknet. v. d. Pfordten (*Ann.* *J. B.* **228**, (1885) 112; *J. B.* **1885**, 374; *Ann.* **234**, (1886) 257; *J. B.* **1886**, 447). — *ε*) Gautier (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **29**, (1903) 867; *C.-B.* **1903**, 2,

850) reinigt das Gas, indem er es durch eine Schicht von feuchtem Bimsstein, eine mit Glasscherben gefüllte, zur Rotglut erhitzte Verbrennungsröhre, durch konz. BaS-Lsg. und endlich durch Watte leitet. — MOISSAN (*Compt. rend.* **137**, (1903) 363) trocknet zunächst das Gas durch Abkühlung auf —30° bis —200° in einem besonders konstruierten Apparat. Bei —50° und einer Geschwindigkeit des Gasstromes von einem Liter in zehn Minuten, ist das Gas besser als bei Anwendung gewöhnlicher Trockenmittel von Wasserdampf befreit. Von mitgerissener Luft und sonstigen Beimengungen wird das Gas durch Ueberführung in den festen Zustand, Absaugen der Luft mittels einer Luftpumpe und Destillation befreit.

Apparatur zur Entwicklung von H_2S. — Vgl. HUTSCHINGS (*Chem. N.* **26**, (1872) 67; *J. B.* **1872**, 946); WINKLER (*Z. anal. Chem.* **1882**, 386); DE LUCANO (*Z. anal. Chem.* **1883**, 554; *J. B.* **1883**, 1660); CHANTEMILLE (*Bull. Soc. (Paris)* **50**, (1888) 170; *C.-B.* **1888**, 1228; *J. B.* **1888**, 2615); MARTINI (*Chem. N.* **58**, (1888) 99; *J. B.* **1888**, 2615); DAGGER (*Chem. N.* **58**, (1888) 127; *J. B.* **1888**, 2615); A. M. u. S. F. CHANCE (*Engl. Pat.* **1495**, (1889); *J. B.* **1889**, 2646); JAS. u. INO. HARGREAVES u. ROBINSON (*Engl. Pat.* **1371**, (1889); *J. B.* **1889**, 2646); THOMPSON (*Chem. N.* **60**, (1889) 228); BURGEMEISTER (*Z. anal. Chem.* **1889**, 677); WILDE (*Chem. Ztg.* **1890**, 905); KIBBLE (*Chem. N.* **61**, (1890) 105); LÖNDAHL (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 1690; *C.-B.* **1893**, 1, 2; *Chem. Ztg.* **22**, (1896) 442); OSTWALD (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 183; *C.-B.* **1893**, 1, 683); TREY (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 667; *C.-B.* **1893**, 1, 2); GOYDER (*J. Anal. u. Appl. Chem.* **7**, (1893) 197; *Chem. N.* **68**, (1893) 52; *C.-B.* **1893**, 2, 131); DE KONINCK (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 1099 u. 1564; *J. Americ. Chem. Soc.* **16**, (1893) 63; *C.-B.* **1893**, 2, 545 u. 1041); F. MEYER (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 1242; *C.-B.* **1893**, 2, 789); GALLENKAMP (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 1452; *C.-B.* **1893**, 2, 897); HERGT (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 1599; *C.-B.* **1893**, 2, 1073); BISHOP (*J. Americ. Chem. Soc.* **16**, (1893) 48; *C.-B.* **1894**, 1, 705); KÜSTER (*J. prakt. Chem.* [2] **48**, (1893) 595; *C.-B.* **1894**, 1, 258); *Chem. Ztg.* **29**, (1905) 158); SCHANCHE (*J. Americ. Chem. Soc.* **16**, (1893) 868; *C.-B.* **1895**, 1, 193; *Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 369; *J. B.* **1897**, 373); HINDS (*Chem. N.* **71**, (1895) 143; *C.-B.* **1895**, 1, 193); BRARLEY (*Americ. Chem. J.* **21**, (1899) 370; *C.-B.* **1899**, 1, 1098); GAWALOWSKI (*Oesterr. Chem. Ztg.* **2**, 412; *C.-B.* **1899**, 2, 507; WINKLER (*Ber.* **33**, (1900) 1040; *C.-B.* **1900**, 1, 1089); FRERICHS (*Arch. Pharm.* **239**, (1900) 118; *C.-B.* **1901**, 1, 982); KOCH (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 873; *C.-B.* **1901**, 2, 1245); PERKIN (*J. Soc. chem. Ind.* **20**, (1901) 438; *C.-B.* **1901**, 2, 229); SWAN (*J. Americ. Chem. Soc.* **24**, (1901) 476; *C.-B.* **1902**, 1, 1387); WÖHLK (*Z. anal. Chem.* **41**, (1902) 14; *C.-B.* **1902**, 1, 449); ARZBERGER (*Pharm. Post* **37**, (1904) 581; *C.-B.* **1904**, 2, 1358); SCHRIMPFF (*Z. anal. Chem.* **1905**, 195); HAEFELEIN (*Pharm. Ztg.* **50**, (1904) 351).

IV. *Physikalische Eigenschaften.* — Farblos; riecht nach faulen Eiern; giftig (siehe physiologische Wrkg. S. 421); unterhält nicht das Verbrennen. Rötet Lackmustinktur; die Rötung verschwindet an der Luft. Unter verstärktem Druck mit H_2S gesättigte Lackmustinktur wird entfärbt. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* [3] **37**, (1853) 206; *J. B.* **1853**, 320). Lackmus und Indigo werden kräftiger entfärbt als durch SO_2, andere Farbstoffe weniger stark; es bildet sich eine wenig stabile molekulare Verb. zwischen dem Farbstoff und dem S des H_2S. BELLUCCI (*Gaz. chim.* **11**, (1881) 545; *Ber.* **15**, (1882) 542). Vollkommen trockener H_2S reagiert nicht auf Lakmuspapier, s. bei Zersetzungen (S. 399), HUGHES (*Phil. Mag.* [5] **33**, (1892) 471); *C.-B.* **1892**, 1, 879).

Spezifisches Gewicht (Für Luft gleich 1). — Berechnet aus 1 Vol.S (Dampf) + 2 Vol. H = 2 Vol. H_2S zu 1.1769. Gefunden: 1.1791, THOMSON; 1.1912 GAY-LUSSAC u. THÉNARD; 1.1967, DAVY; 1.236, THÉNARD; 1.191 bei 18.5°, BLEEKRODE (*Proc. R. S.* **37**, (1884) 339; *J. B.* **1884**, 284); 1.1895 mit einem Fehler von höchstens 0.0004 (das Gas enthielt trotz Vorsichtsmaßregeln noch etwas H), LEDUC (*Compt. rend.* **125**, (1897) 571; *C.-B.* **1897**, 2, 1044). Wahres spezif. Gew. = spezif. Gew. dividiert durch das Verhältnis v des von H_2S tatsächlich eingenommenen Raumes zu dessen scheinbaren Vol. = 3.54 (beob.), 4.25 (ber.); $v = 43.10^{-5}$; 1 ccm H_2S wiegt 152.10^{-5} gr. EXNER (*Monatsh. Chem.* **6**, (1885) 249; *Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **91**, (1885) 850; *J. B.* **1885**, 38). 1 l H_2S wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1.5223 g.

Dampfspannung. — Berechnet sich nach $\log p = A\left(D - \frac{1000}{\Theta}\right)$; $\Theta = t + 238$; $A = 0.72176$; $D = 9.6282$. ANTOINE (*Compt. rend.* **107**, (1888) 836; *J. B.* **1888**, 178). —

Molekulargewicht = 34.08. — Moleküldurchmesser $\sigma = 22.10^{-9}$ cm, mittlere Weglänge der Moleküle $\lambda = 60.10^{-7}$. EXNER.

Reibungskoeffizient. — (Bezogen auf O = 1) = 0.616; (bezogen auf Luft = 0.000200) = 0.000137, O. E. MEYER (*Pogg. Ann.* **143**, (1871) 14; *J. B.* **1871**, 45); (bezogen auf O = 0.000212) zwischen 10 und 20° = 0.000130. O. E. MEYER u. SPRINGMÜHL (*Pogg. Ann.* **148**, (1873) 526; *J. B.* **1873**, 17); (bezogen auf O = 0.0001873) = 0.0001154; nach GRAHAM's Transpirationsversuchen berechnet von O. E. MEYER, s. v. OBERMAYER (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **73**, (1876) 433; *J. B.* **1876**, 43).

Brechungsexponent. — Für Natriumlicht und 18.5° = 1.000639, BLEEKRODE (*Proc. R. S.* **37**, (1884) 339; *J. B.* **1884**, 284); CROULLEBOIS (*Ann. Chim. Phys.* [4] **20**, (1870) 136). Für das spezif. Gewicht d = 1.191 bei 18.5° gilt: $\frac{n-1}{d} = 0.413$; $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} = 0.275$. BLEEKRODE. Die Refraktion, d. h. der 1000fache Ueberschuß des Brechungskoeffizienten über 1 gegen Luft, ist = 2.12. MASCART (*Compt. rend.* **86**, (1878) 321; *J. B.* **1878**, 165). — Molekulares Brechungsvermögen M. R. = 8.91. — Zeigt geringe Abweichung von dem Gesetze, daß das Verhältnis der kritischen absoluten Temp. zu dem kritischen Druck gleich *v*. M. R. ist $\left(v = \text{konst} \cdot \text{Faktor } \frac{1}{1.8}\right)$, indem *v* hier $= \frac{1}{2.2}$ ist. GUYE (*Arch. sc. phys. nat.* [3] **23**, (1890) 204; *J. B.* **1890**, 125).

Spektrum. — Hat ein ultraviolettes Absorptionsspektrum, absorbiert das Licht vollkommen jenseits 2580. LIVEING u. DEWAR (*Chem. N.* **47**, (1883) 121; *J. B.* **1883**, 247).

Elektrische Eigenschaften. — H_2S-Dämpfe haben ein sehr geringes *elektrisches Leitungsvermögen*, THOMSON (*J. B.* **1890**, 320); $k \times 10^{-7} = 0.906$ bei 18°, AUERBACH (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 217; *C.-B.* **1904**, 2, 813). — Die elektromotorische Kraft eines Zn, Pd-, bzw. Zn, C-Elementes wird durch Sättigung der das Pd, bzw. die Kohle umgebenden verd. H_2SO_4 mit H_2S um 0.41, bzw. 0.29 vermindert. Also ist: Pd, H_2S | Pd = 0.41 DANIELL; C,H_2S | C = 0.29 DANIELL. BEETZ (*Ann.* (*Wied.*) **5**, (1878) 1; *J. B.* **1878**, 138). — Die durch Röntgenstrahlen hervorgerufene relative Jonisation ist (bezogen auf Luft = 1) = 0.9; durch γ-Strahlen (Radium) = 1.23. EVE (*Phil. Mag.* [6] **8**, (1904) 610; *C.-B.* **1904**, 2, 1586). — KUNDT u. RÖNTGEN (*Ann.* (*Wied.*) **6**, (1879) 332; **8**, (1879) 278; *J. B.* **1879**, 144) haben in H_2S bei 20 Atm. Druck und gewöhnlicher Temp. eine elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene nachgewiesen.

Spezif. Wärme. — Für konstanten Druck = 0.2423. CROULLEBOIS (*Ann. Chim. Phys.* [4] **20**, (1870) 136). Das Verhältnis der spezif. Wärmen $\frac{C_p}{C_v}$ ist innerhalb der Druckgrenzen 25.90 bis 76.74 und der Temperaturgrenzen 10.2° bis 40.0° = 1.2759, P. A. MÜLLER (*Ann.* (*Wied.*) **18**, (1883) 94; *J. B.* **1883**, 137); k = 1.340, CAPSTICK (*Proc. R. S.* **57**, (1895) 322; *J. B.* **1895**, 25).

Bildungswärme. — $H_2 + S$ (fest) = H_2S (gasförmig) . . . + 4.510 Kal., THOMSON (*J. B.* **1872**, 66; *Thermochem. Unters.* Bd. 2, 63); + 4.82 Kal., HAUTEFEUILLE (*J. B.* **1869**, 101). — $H_2 + S$ (gasförmig) = H_2S (gasförmig) . . . + 7.2 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **91**, (1880) 135; *Ber.* **12**, (1879) 1019).

Löslichkeit in Wasser, Alkohol. — Zwischen 2 und 43.3° absorbiert bei t° 1 Vol. W. $4.3706 - 0.083687\,t + 0.0005213\,t^2$ Vol. H_2S. BUNSEN u. SCHÖNFELD (*Ann. Pharm.* **93**, (1855) 26 und 95 (1855) 10; *J. B.* **1855**, 281); WIEDEMANN (*Ann.* (*Wied.*) **17**, (1882) 349; *J. B.* **1882**, 72). Nach HENRY u. DALTON absorbiert W. bei gewöhnlicher Temp. 1; nach SAUSSURE bei 1.8° 25; nach GAY-LUSSAC u. THÉNARD bei 11° 3 Vol. H_2S.

Absorptionskoeffizient bei verschiedenen Tempp., CARIUS (*Ann. Pharm.* **94**, (1855) 140).

Temp.	Absorpt.-K.	Temp.	Absorpt.-K.
0°	4.3706	15°	3.2326
1	4.2874	16	3.1651
2	4.2053	17	3.0986
3	4.1243	18	3.0331
4	4.0442	19	2.9687
5	3.9652	20	2.9053
6	3.8872	21	2.8430
7	3.8102	22	2.7817
8	3.7345	23	2.7215
9	3.6596	24	2.6624
10	3.5858	25	2.6041
11	3.5132	26	2.5470
12	3.4415	27	2.4909
13	3.3708	28	2.4357
14	3.3012	29	2.3819

Temp.	Absorpt.-K.	Temp.	Absorpt.-K.
30°	2.3290	36°	2.0332
31	2.2771	37	1.9876
32	2.2262	38	1.9430
33	2.1764	39	1.8994
34	2.1277	40	1.8569
35	2.0799		

Absorptionskoeffizient bei 0° = 4.4015, HENRICH, = 4.6796, PRYTZ u. HOLST (*Ann. (Wied.)* **54**, (1895) 130; *J. B.* **1895**, 148). — Die Löslichkeit in W. folgt dem HENRY'schen Gesetz, ist also dem Druck proportional; Ggw. von Salzen erniedrigt die Löslichkeit in verschiedener Weise. LAUCHLAN (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 600; *J. B.* **1903**, 200).

Absorptionswärme = 4.76 Kal. pro Mol., THOMSON (*Ber.* **3**, (1870) 192); beim Lösen in 900 Vol. W. = 4.75 Kal., THOMSON (*Ber.* **6**, (1873) 713).

Absorptionskoeffizient in Alkohol nach CARIUS:

Temp.	Absorpt.-K.	Temp.	Absorpt.-K.
0°	17.891	13°	10.480
1	17.242	14	10.003
2	16.606	15	9.539
3	15.983	16	9.888
4	15.373	17	8.650
5	14.776	18	8.225
6	14.193	19	7.814
7	13.623	20	7.415
8	13.066	21	7.030
9	12.523	22	6.659
10	11.992	23	6.300
11	11.475	24	5.955
12	10.971	25	5.625

Interpolationsformel für Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten: (Ist derselbe bei $0^0 = a_0$, so ist er bei $t^0 : a_t = a_0 - bt + ct^2 - dt^3$) nach LANDOLT-BÖRNSTEIN I, 261:

	a_0	b	c	
Wasser	4.3706	0.083687	0.005213	SCHÖNFELD.
	4.4015	0.089117	0.0061954	HENRICH.
Alkohol	17.891	0.65598	0.0661	HENRICH.
	17.019	0.71259	0.088556	CARIUS.

Eine Mischung von gleichen Tln. Glycerin und W. nimmt nur $^6/_{10}$ soviel H_2S, als reines W. auf, bildet aber eine haltbare Lösung. LEPAGE (*J. Pharm.* [4] **5**, (1867) 256; *J. B.* **1867**, 154).

			BERZELIUS. Früher.	BERZELIUS. Später.	THÉNARD u. GAY-LUSSAC	THÉNARD. Früher.	MOISSAN (*Traité de Chimie* **1904**, 337)
S	32	94.1	93.8	94.176	93.855	70.857	94.07
2H	2	5.9	6.2	5.824	6.145	29.143	5.92
H_2S	34	100.0	100.0	100.000	100.000	100.000	99.99

V. *Zersetzungen des Schwefelwasserstoffs.* — *Uebersicht*: a) Durch Erhitzen, S. 394. — b) Durch Elektrizität, S. 394. — c) Verbrennung und Oxydation an der Luft, S. 395. — d) Oxydation durch sauerstoffhaltige Körper, S. 396. — e) Durch Halogene, S. 396. — f) Durch Chloride des Phosphors, S. 397. — g) Durch $SOCl_2$ und SO_2Cl_2, S. 397. — h) Durch NH_3, PH_3 u. a., S. 397. — i) Reaktion mit Metallen, S. 397. — k) Reaktion mit Metalloxyden und Metallsalzen, S. 398.

a) *Durch Erhitzen.* — H_2S, durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, wird in S und H zers. CLUZEL (*Ann. Chim. Phys.* **84**, (1843) 166). Die Zers. beginnt bei 400°, MYERS (*Ann.* **159**, (1871) 124; *J. B.* **1871**, 208; *Compt. rend.* **74**, (1872) 197; *Ber.* **1872**, 259; *J. B.* **1872**, 175); ist bei 440° bereits eingetreten, PÉLABON (*Compt. rend.* **124**, (1897) 35, 686; *C.-B.* **1897**, 1, 357. 898); entspricht bei Rotglut ungefähr 7 % des Gasvolums, BEKETOFF (*Ber.* **4**, (1871) 933); ist bei ca. 1690° vollständig. LANGER u. V. MEYER (*Ber.* **18**, (1885) R. 135). — Bei höherer Temp. (440°) dissoziert H_2S ganz wenig; die Dissoziation beträgt bei der Temp. des schmelzenden Glases 7 %. BEKETOFF u. CZERNAY (*Ber.* **4**, (1871) 933). —

b) *Durch Elektrizität.* — Zwei Platindrähte, als Pole einer starken

VOLTA'schen Säule in diesem Gase glühend gehalten, bringen dieselbe Wrkg. hervor; desgleichen, doch viel langsamer, der elektrische Funken. Das Vol. des Gases bleibt dabei unverändert. H. DAVY. — Durch den Induktionsfunken wird das Gas leicht und vollständig zerlegt. Eine elektrisch glühende Platinspirale zerlegt es sehr langsam, eine Eisenspirale ebenfalls unter B. von FeS, der von Fe ausgehende elektrische Flammenbogen rascher unter Verbrennung des Fe zu FeS. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* **113**, (1860) 129; *J. B.* **1860**, 30). — Durch den elektrischen Lichtbogen findet Zers. statt unter Abscheidung von S und Bläulichfärbung des Lichtbogens, LEPSIUS (*Ber.* **23**, (1890) 1642; *J. B.* **1890**, 410); ebenso durch diëlektrische Ueberströmung unter B. von H, Polysulfid und freiem Schwefel. BERTHELOT (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1360; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **26**, (1876) 101; *J. B.* 1876, 132 u. 165). —

c) *Verbrennung und Oxydation an der Luft.* — H_2S verbrennt in Berührung mit Luft oder O unter ähnlichen Bedingungen, wie Wasserstoff. Er ist schon durch Kohle oder Fe im schwach rotglühenden Zustande entzündlich. H. DAVY. An der Luft brennt er mit blauer Flamme, unter B. von W. und SO_2 und Absatz von S; mit O gemengt, unter Verpuffung. 1 Vol. H_2S wird mit $^1/_2$ Vol. O gänzlich zu W. und S, weil $^1/_2$ Vol. O gerade nur hinreicht, um das in 1 Vol. H_2O enthaltene 1 Vol. H in W. zu verwandeln; mit $1^1/_2$ Vol. O gänzlich zu W. und 0.87 (eigentlich 1) Vol. SO_2. DALTON. Hier verbindet sich 1 Vol. Sauerstoffgas mit $^1/_2$ Vol. Schwefeldampf zu 1 Vol. SO_2; von diesem wird aber ein Teil durch das gebildete W. verschluckt. — Bei Anwesenheit von Luft und genügend O verläuft die Verbrennung stets nach: $2H_2S + 3\,O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$. PEDLER (*J. Chem. Soc.* (*London*) 57, (1890) 625; *Ber.* 23, (1890) R. 729); bei mangelhaftem Luftzutritt bildet sich S: nach $H_2S + O = H_2O + S$. — Beim Erhitzen der freiströmenden feuchten Gase H_2S und O im Verhältnis 1 : 3 tritt bei 315 bis 320°, in geschlossenen Gefäßen schon bei 250 bis 270° Explosion ein. FREYER u. V. MEYER (*Z. physik. Chem.* **11**, (1893) 31). — Verbrennungswärme bei 18° (unter B. von gasförmiger SO_2) = 136.71 Kal.; THOMSEN (*J. B.* **1885**, 184). (Ueber das Verhalten von Ozon zu H_2S, vgl. S. 401.) — Die H_2S-Flamme leitet die Elektrizität gut. DE HEMPTINNE (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 258). — Verbindet man die Mündung des Kolbens, aus welchem sich H_2S entwickelt, mit der Mündung einer umgekehrten Flasche, deren Boden abgeschlagen ist, so daß sich in ihr ein Gemenge von H_2S und Luft bildet, so läßt sich dieses durch glühende Kohlen, brennenden Zunder, glühendes Fe, Lava usw., aber nicht durch glühendes Cu, Zn oder Glas entzünden. Die Verbrennung besteht in der B. eines dicken weißen Nebels, der sich vom glühenden Körper aus durch das ganze Gasgemenge verbreitet. Hierbei erhält man W., SO_2 und S. Aehnliche, sich mehrere Fuß breit verbreitende Nebel geben die Fumarolen von Agnano vermöge ihres Gehalts an H_2S beim Annähern brennenden Zunders. PIRIA (*Ann. Chim. Phys.* **74**, (1840) 331). — Platinschwamm entzündet nicht den mit O gemengten H_2S, ist aber zugleich H vorhanden, so erglüht er in dem Knallgas und entzündet dann den H_2S. DÖBEREINER. Platinpapierasche oder Palladiumpapierasche muß ungefähr auf 100° erhitzt werden, um in einem Strom von H_2S zu erglühen, worauf sie bisweilen auch Entflammung bewirkt; da sich hierbei S auf derselben absetzt, so ist sie mit HNO_3 zu reinigen, um wieder wirksam zu werden. DELARIVE u. MARCET. — Eine Platinthonkugel verdichtet langsam ein Gemenge von H_2S und O unter B. von W. und Absatz des S in der Platinkugel, wodurch sie allmählich unwirksam wird. Sind gleiche Vol. H_2S, H und O gemengt, so veranlaßt die Platinkugel in den ersten 24 Stunden nur die Verbindung des O mit dem H in H_2S, und dann erst mit dem freien Wasserstoff. GRAHAM (*N. Quart. J.* 6, 354).

Bei der langsamen Oxydation von feuchtem H_2S an der Luft entsteht etwas H_2SO_4. Leitet man Luft und H_2S, welche trocken nicht aufeinander wirken, über feuchte Leinwand oder Baumwolle, so entsteht etwas H_2SO_4, reichlicher beim Erwärmen auf 40 bis 50°, noch reichlicher bei 80 bis 90°. Daher werden Zeuge, welche den an sich nicht sauer reagierenden Dämpfen der Schwefelbäder von Aix in Savoyen ausgesetzt sind, infolge der Durchtränkung mit Säure bald mürbe und zerfallen; die Kalkwände der Räume bedecken sich mit Gipskristallen, eiserne Gegenstände mit Eisenvitriol. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **18**, (1846) 502). — Ein Gemenge von H_2S, Wasserdampf und Luft, entsprechend den Gasen mancher vulkanischer Fumarolen, bildete bei mehrmonatlicher Einw. auf Gesteinsbrocken

Sulfate der Alkalien und Erden. CH. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **35**, (1852) 261; *J. B.* **1852**, 919).

d) *Oxydation durch sauerstoffhaltige Körper.* — Sauerstoffhaltige Körper zersetzen H_2S hauptsächlich durch Oxydation seines Wasserstoffs. — α) Ueber das Verhalten gegen H_2O_2 vgl. S. 401. — β) Rk. mit SO_2 s. diese. — γ) Mit wasserfreier H_2SO_4 zersetzt sich H_2S sofort zu W. und S, welcher sich in der überschüssigen Säure zur blauen Fl. löst, SO_2 entwickelnd. GEUTHER (*Ann. Pharm.* **109**, (1858) 71; *J. B.* **1858**, 85). — Leitet man H_2S durch konz. H_2SO_4, so erfolgt ebenfalls B. von W., SO_2 und Absatz von S. Dies findet nach DÖBEREINER (*Schw.* **13**, 481) nur beim Nordhäuser Vitriolöl statt, nach A. VOGEL (*J. pr. Chem.* **4**, (1824) 232) auch bei rektifizierter H_2SO_4, und auch, wiewohl langsam, bei einem Gemisch derselben mit $^1/_5$ W., aber nicht bei einem Gemisch von 1 T. Vitriolöl mit 4 T. W.; hier kann nur Ggw. von SO_2, As_2O_3 usw. eine Trübung veranlassen. — Auch gewöhnliche konz. H_2SO_4 wird zersetzt. Ueberzieht man fein gepulverte oder gefällte Schwefelmetalle damit, so entsteht SO_2; rauchende Schwefelsäure läßt keinen oder nur sehr wenig H_2S auftreten. W. SCHMID. — δ) H_2S entzündet sich in gasförmiger HClO. — Läßt man H_2S aus einer engen Röhre sehr stark auf ein Stück Chlorkalk ausströmen, so erwärmt sich dieses. Der H und der größte Teil des S verbrennen auf Kosten des O der HClO, während das Cl frei wird. PHIPSON (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1196; *J. B.* **1878**, 115). — ε) H_2S und rauchende HNO_3 wirken unter Explosion aufeinander ein. — Manchmal bleibt die Explosion aus und H_2S verbrennt mit Flamme in den Dämpfen der Säure. KESSEL (*Ber.* **12**, (1879) 2305). — Reine HNO_3 von 1.18 spez. Gew. wirkt nicht ein, aber bei Ggw. der geringsten Menge N_2O_4, wie sich z. B. durch Stehen der Säure bei Luftzutritt bildet, findet vollständige Zers. statt. KEMPER (*Ann. Pharm.* **102**, (1857) 342); *J. B.* **1857**, 130). — In gasförmiger HNO_3 verbrennt H_2S mit glänzend gelber Flamme, während sich die Flaschen mit dicken Dämpfen wahrscheinlich von Nitrosulfonsäure erfüllt. AUSTEN (*Americ. Chem. J.* **11**, (1889) 172; *Chem. N.* **59**, (1889) 208; *Monit. sc.* [4] **3**, (1889) 838; *J. B.* **1889**, 334). — ζ) NO und H_2S wirken im trockenen Zustande nicht aufeinander ein. LECONTE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 180; *J. B.* **1847** u. **1848**, 386). — Bei Einw. elektrischer Funken auf Gemische von H_2S und NO tritt leicht Explosion ein. COOK (*Chem. N.* **58**, (1888) 130); *J. B.* **1888**, 397). — η) Läßt man H_2S gemischt mit CO_2 durch eine zur Rotglut erhitzte Glasröhre streichen, so erfolgt Umsetzung nach: $CO_2 + H_2S = CO + S + H_2O$; vielleicht hat sich intermediär COS gebildet. KÖHLER (*Ber.* **11**, (1878) 205). —

e) *Einwirkung von Jod, Brom, Chlor, Fluor.* — J, Br oder Cl, ersteres jedoch nur in der Wärme, zersetzen H_2S zu HJ, HBr, HCl und S; dieser kann bei einem Ueberschuß der Halogene Jod-, Brom- oder Chlorschwefel bilden; ist zugleich W. vorhanden, so bildet überschüssiges J nur in der Wärme etwas H_2SO_4, H. ROSE (*Pogg. Ann.* **47**, (1839) 161), aber Cl erzeugt sie reichlich. Vgl. HJ. — Das verschiedene Verhalten der Halogene beruht auf thermochemischen Verhältnissen: $2Br + H_2S = 2HBr + S$ ... + 12.5 Kal., 2HBr + viel W. ... 40.0 Kal.; $2J + H_2S = 2HJ + S$ ... — 16.5 Kal., 2HJ + viel W. ... + 39.0 Kal. Also können J und H_2S für sich nicht aufeinander wirken; bei Ggw. von W. nur so lange, bis durch den zunehmenden Gehalt des W. an HJ der positive Betrag der Absorptionswärme des HJ von 39.0 Kal. auf 16.5 Kal. gesunken ist, also die negative Umsetzungswärme zwischen S und H_2S nicht mehr übertrifft. NAUMANN (*Ber.* **9**, (1876) 1574). — BERTHELOT, der früher (*Compt. rend.* **76**, (1873) 746) die begrenzte Einw. von J auf H_2S bei Ggw. von W. durch Entstehung eines Hydrates der HJ erklärte, folgert später (*Compt. rend.* **87**, (1878) 667; *J. B.* **1878**, 110) aus den Wärmeentwicklungen bei der B. der Halogenwasserstoffsäuren und des H_2S aus den Elementen, daß Cl und Br den S aus gasförmigem und gel. H_2S verdrängen, daß J den S aus gel. H_2S unter B. von verd. HJ verdrängt, dagegen S die gasförmige HJ zers. unter B. von gasförmigem H_2S. Tatsächlich wirkt J auf trockenen H_2S in einer zugeschmolzenen Röhre auch gegen 500° nicht ein. Dagegen reagieren trockener HJ und S selbst in der Kälte, rascher bei 100 und 500° nach: $2HJ + S_{n-1} = H_2S + J_2S_n$. — Mit JCl_3 entsteht S_3J_2. MC. IVOR (*Chem. N.* **86**, (1902) 5; *C.-B.* **1902**, 2, 322). — In Fl tritt Entzündung ein und B. von

HFl und SFl_2. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 224; *J. B.* **1891**, 400). Weiteres s. bei den Halogenen, Bd. I, Abt. 2.

f) *Wirkung der Chloride des Phosphors.* — *Phosphortrichlorid* erzeugt mit Schwefelwasserstoff HCl und P_2S_3. Serullas. PBr_5 bildet HBr und $PSBr_3$ nach: $H_2S + PBr_5 = PSBr_3 + 2HBr$. Baudrimont (*Bull. Soc.* (*Paris*) **1861**, 118; *J. B.* **1861**, 115). Aehnlich wirkt *Phosphorpentachlorid.* — Auf $POCl_3$ wirkt trockener H_2S bei 0° unter B. von $P_2O_2S_3$ (fester Körper), bei 100° unter B. von $P_2O_2SCl_4$ (farblose Fl.). Besson (*Compt. rend.* **124**, (1897) 151; *J. B.* **1897**, 586). —

g) *Reaktion mit Thionyl- und Sulfurylchlorid.* — Mit $SOCl_2$ findet nach Prinz (*Ann.* **223**, (1884) 371; *J. B.* **1884**, 347) in der Kälte keine Einw. statt, beim Erwärmen auf 60° Entw. von HCl, Schwefeldioxyd und Abscheidung von S; SO_2ClOH gibt schon in der Kälte Schwefelabscheidung und HCl-Entw. Bei der Dest. geht S_2Cl_2 und schließlich SO_3 über. Nach Besson (*Compt. rend.* **123**, (1896) 884; *C.-B.* **1897**, 1, 12) reagiert trockener H_2S mit $SOCl_2$ schon bei gewöhnlicher Temp., und zwar vorwiegend nach: $2SOCl_2 + 2H_2S = 4HCl + SO_2 + 3S$; bei höherer Temp. hauptsächlich nach: $2SOCl_2 + H_2S = S_2Cl_2 + SO_2 + 2HCl$. — Auch SO_2Cl_2 reagiert mit trockenem H_2S schon bei gewöhnlicher Temp.: $SO_2Cl_2 + H_2S = 2HCl + SO_2 + S$ und $SO_2Cl_2 + 2H_2S = 2H_2O + S_2Cl_2 + S$. Besson (*Compt. rend.* **122**, (1896) 467; *J. B.* **1896**, 370). — Mit sd. $SiBr_4$ entsteht nur bei Ggw. von Aluminiumchlorid $SiSBr_2$. Blix (*Ber.* **36**, (1903) 4218; *C.-B.* **1904**, 1, 248).

h) *Reaktion mit Ammoniak, SbH_3, AsH_3 usw.* — (S. NH_4SH usw.) — Wirkt auf *Arsenwasserstoff* bei der Siedetemp. des Hg nach: $3H_2S + 2AsH_3 = As_2S_3 + 12H$. Myers (*Ann.* **159**, (1871) 127; *J. B.* **1871**, 210). — Bei gewöhnlicher Temp. findet nur bei Ggw. von Luft Einw. statt, indem AsH_3 zunächst oxydiert wird und dann mit H_2S As_2S_3 bildet. Bei höherer Temp. (ca. 230°) findet auch bei Luftabschluß Einw. statt, indem die hohe Temp. AsH_3 zers., und As mit H_2S As_2S_3 bildet. — H_2S und *Antimonwasserstoff* vereinigen sich leicht auch bei Abwesenheit von Luft schon im Dunkeln, schneller am Licht, zu Sb_2S_3. Brunn (*Ber.* **22**, (1889) 3205).

i) *Reaktion mit Metallen.* — Erhitztes K oder Na absorbieren von 2 Vol. H_2S sämtlichen S und 1 Vol. H, während 1 Vol. H frei bleibt: $K + H_2S = KSH + H$. — Sn, im H_2S-Strom geschmolzen, gibt SnS und hinterläßt reinen H von unverändertem Vol. Gay-Lussac u. Thénard. — Trockener H_2S wirkt bei Luftabschluß nicht auf metallisches Cu und Ag, bei Luftzutritt aber sofort. Strömt eine Mischung von Luft und H_2S über Kupferpulver, so erhitzt sich dieses nicht selten zum Glühen, unter B. von Cu_2S und W.: $2Cu + H_2S + O = Cu_2S + H_2O$. Mit O statt Luft erfolgt stets lebhaftes Glühen, so daß das Cu_2S stark zusammensintert. Merz u. Weith (*Ztschr. Chem.* **12**, (1869) 241). — Die Zers. durch Cu beginnt bei 500°, durch Ag und Hg bei 550°. In der Kälte wird Hg nicht zers. Berthelot (*Ber.* **12**, (1879) 360; *Compt. rend.* **89**, (1879) 684; *Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, (1879) 397; *J. B.* **1879**, 123). — Bor liefert beim Erhitzen im H_2S-Strom B_2S_3, Sabatier (*Compt. rend.* **112**, (1891) 862; *Ber.* **24**, (1891) R. 550); Silicium gibt SiS_2 und wahrscheinlich SiS. Sabatier (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **38**, (1882) 153; *J. B.* **1882**, 259). Vgl. ferner Lorenz (*Ber.* **24**, (1891) 1501). —

k) *Reaktion mit Metalloxyden und Metallsalzen.* — Viele Metalloxyde und selbst Metallsalze zersetzen sich mit H_2S schon bei gewöhnlicher Temp., andere erst in der Hitze. — Hierbei bilden die Metalloxyde Sulfid, wenn einerseits die Affinität des Metalls zum S größer als zum O, andererseits die Affinität des H zum O größer als zum S ist. Schumann (*Ann.* **187**, (1877) 286; *J. B.* **1877**, 203).

Beim Ueberleiten von gut getrocknetem H_2S über die Oxyde entstehen:

Oxyd	Bemerkungen	Gebildetes Prod.	Forscher
NaOH	geschmolzen; starke Wärmeentwicklung	Na_2S	KIRSCHER (*Ann.* **31**, (1839) 339).
Cu_2O / CuO	schon in der Kälte unter starker Wärmeentwicklung	Cu_2S	SCHUMANN (*Ann.* **187**, (1877) 286; *J. B.* **1877**, 203).
Ag_2O		Ag_2S	BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **103**, (1867) 308; *J. B* **1867**, 154).
MgO	erst bei längerem Erwärmen	sehr wenig MgS	SCHUMANN.
CaO	beim Weißglühen	CaS	BERZELIUS (*Schweigg Journ.* **34**, 8).
	erst bei längerem Erwärmen	4CaS + 3CaO	SCHUMANN.
SrO	schon in der Kälte unter ziemlich starker Wärmeentwicklung	2SrS + SrO	SCHUMANN.
BaO	beim Erhitzen	BaS	BERZELIUS (*Lehrbuch*, 5. Aufl., 2. Bd., 136).
	erwärmt sich nicht	3BaS + BaO	SCHUMANN.
ZnO	unter schwacher Wärmeentwicklung	ZnS	ARFVEDSON (*Pogg. Ann.* **1**, (1824) 49). SCHUMANN.
CdO	erst beim Erwärmen	CdS	SCHUMANN.
HgO	unter starker Wärmeentwicklung	HgS	SCHUMANN.
Al_2O_3	erst beim Erhitzen	wenig Al_2S_3	SCHUMANN.
SnO	unter Wärmeentwicklung	SnS	SCHUMANN.
SnO_2		SnS_2	SCHUMANN.
Pb_2O / PbO / PbO_2	unter Wärmeentwicklung	Pb + PbS	SCHUMANN.
As_2O_3 / As_2O_5	färben sich gelb, später rotgelb und sublimieren tief dunkelrot	As_2S_2	SCHUMANN.
Sb_2O_3 / Sb_2O_5	färben sich schon in der Kälte gelb, beim Erwärmen braun, zuletzt schwarz	$Sb_2O_2S_4$ / Sb_4OS_5	SCHUMANN.
Bi_2O_3	färbt sich rasch schwarz	Bi_4S_3	SCHUMANN.
Cr_2O_3	in der Kälte keine Einw., beim Erwärmen Graufärbung	$Cr_2S_3 + Cr_2O_3$ ($^3/_{10}$ S)	SCHUMANN.
MnO	beim Glühen	MnS	ARFVEDSON.
Fe_2O_3	bei 100°	Fe_2S_3	BERZELIUS (*Pogg. Ann.* **7**, (1826) 393).
	in der Glühhitze	FeS_2	
	bei kurzem Erhitzen	Fe_2O_3 + 1, 2, 3 Fe_2S_3	RAMMELSBERG (*Pogg. Ann.* **121**, (1864) 346).
	bei längerem Glühen	Fe_5S_6	
	nach zweistündiger Einw.	Fe_3S_4	SIDOT (*Compt. rend.* **66**, (1868) 1257; *J. prakt. Chem.* **106**, (1868) 319; *J. B.* **1868**, 260).
	bei heller Rotglut / bei noch höherer Temp.	FeS	
Co_2O_3	beim Erhitzen, nicht bis zum Glühen	Co_2S_3	BERZELIUS (*Schweig. J.* **34**, 12).
	beim Glühen	$Co_4S_5(Co_2S_2 + Co_2S_3)$	ARFVEDSON.
	beim starken Glühen	Co_4S_3	HJORTDAHL (*Compt. rend.* **65**, (1867) 75; *Bull. Soc. (Paris)* [2] **8**, (1867) 411; *J. prakt. Chem.* **103**, (1867) 318; *J. B.* **1867**, 290).
CoO	färbt sich beim Erwärmen heller	CoO,CoS	SCHUMANN.
NiO	färbt sich beim Erwärmen tief schwarz	NiS	ARFVEDSON; SCHUMANN.
Ni_2O_3	unter starker Wärmeentwicklung	NiS	SCHUMANN.

Die von SCHUMANN bei den Einwirkungen (in Kugelröhren) angewendete Temp. war die eines gewöhnlichen Bunsen-Brenners. Neben W. bildete sich S bei CuO, Sb_2O_5, Bi_2O_3, As_2O_3, ZnO, CdO, HgO, SnO_2, Cr_2O_3, FeO, CoO; keinen oder nur sehr wenig S schieden ab die Oxyde Cu_2O, CaO, SrO, BaO, SnO, Pb_2O, Sb_2O_3, NiO, Ni_2O_3. Die Schwefelabscheidung rührt nicht von der Zers. des H_2S durch die zur Einw. verwandte Temp. her; sie läßt sich bei CuO, Sb_2O_5, Bi_2O_3 und As_2O_3 dadurch erklären, daß sich zunächst eine höhere Schwefelungsstufe bildet und diese sich dann wieder unter Abgabe von S zersetzt. SCHUMANN.

Läßt man etwas H_2S aus einem dünnen Glasrohr ausströmen auf MnO_2, PbO_2, Ag_2O_2, $TlJO_3$, $AgJO_3$, $HgBrO_3$, $AgBrO_3$, $PbCl_2$, $AgClO_3.KClO_3$, $AgClO_3.NaClO_3$, $CuCrO_4$, $Bi_2(CrO_4)_3$, so bildet sich unter Entzündung Metallsulfid; Knallsaures Ag, Acetylensilber, Jodstickstoff, mit Platinschwarz eingeriebene Schießbaumwolle explodieren; Acetylensilber-Ammoniak erglüht ohne Entzündung; mäßige Erhitzung ohne Entzündung findet statt mit BaO_2, NiO, CuO, Ag_2O, Phosphorkupfer, mit den Jodaten von Cr, Fe'', Ur. Bi, Hg' und Hg'', mit oxals., zitronens., bernsteins., weins., äpfels. Ag; ohne Wrkg. sind $Mn(OH)_4$, Co_2O_3, $Pb(JO_3)_2$, $PbCrO_4$, $TlBrO_3$, $TlClO_3$, Tl_2CrO_4, $Hg(BrO_3)_2$. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **103**, (1867) 308; *J. B.* **1867**, 154). — Tl_2O_3 entzündet sich mit H_2S. CARSTANJEN (*J. prakt. Chem.* **102**, (1867) 77).

Trockener H_2S wirkt nicht auf trockenes MgO bei 15 bis 40°, BaO zwischen 15 und 9°; Fe_2O_3 erleidet scheinbar kleine Veränderungen infolge von Spuren von Feuchtigkeit. Filtrierpapiere, die mit einer Lsg. von $Pb(CH_3CO_2)_2$, As_2O_3, Sn-, Cd-, Bi-, Sb-, Ag-, Cu-, Co-Salzen, Lackmustinktur getränkt und vollständig getrocknet waren, wurden von dem trockenen Gase nicht verändert. Trockener H_2S ist ein Säureanhydrid. HUGHES (*Phil. Mag.* [5] **33**, (1892) 471; *C.-B.* **1892**, 1, 879). —

Beim Erhitzen im trockenen H_2S-Strom geben Mn-, Ni-, Zn-, Ag-, Pb-, bei schwachem Erhitzen auch Bi- und Sb-Verbb. Schwefelverbb. von bestimmter Zus. CARNOT (*Compt. rend.* **89** (1879) 167; *J. B.* **1879**, 1024). — Beim Erhitzen von $AlCl_3$ im H_2S-Strom wird letzterer teilweise absorbiert. WÖHLER (*Ann. Chim. Phys.* [2] **37**, 28); BAUD (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1429; *C.-B.* **1902**, 2, 249). $CdCl_2$ absorbiert schon in geringerer Menge, als dem entwickelten H_2S äquivalent ist, denselben vollständig. CROBAUGH (*J. analyt. and appl. Chem.* **7**, (1893) 280; *C.-B.* **1893**, 2, 337). — Beim Leiten von H_2S über geschmolzenes NaCl entsteht bis zu 15% Na_2S. KLINGZETT (*Ber.* **6**, (1873) 75); s. a. WELDON (*J. B.* **1877**, 1146). — Mit Metallphosphaten findet Umsetzung statt, die durch erhöhte Temp. wesentlich beschleunigt wird. COLSON (*Compt. rend.* **126**, (1898) 831 und 1136; *J. B.* **1898**, 220). — Einw. auf Metallamine s. SMITH u. KELLER (*Chem. N.* **62**, (1890) 290; *Ber.* **23**, (1890) 3373; *J. B.* **1890**, 471). — Mit HCNO bilden sich merkaptanartige Körper. BAUMANN (*Ber.* **23**, (1890) 60 und 69; *J. B.* **1890**, 1284 u. 1286). — Ueber Zers. des wss. H_2S s. Schwefelwasserstoffwasser S. 401.

VI. *Verbindungen des H_2S.* (Einteilung dieses Abschnittes, vgl. S. 385, 402). 1. *Mit Wasser.* a) *Schwefelwasserstoffhydrat*, $H_2S,6H_2O$ (?). — α) Hat sich das mit etwas W. in eine Röhre eingeschmolzene säurefreie Wasserstoffsupersulfid in S und fl. H_2S zersetzt (s. Wasserstoffsupersulfid, S. 427), so bilden sich darin nach einiger Zeit kleine wasserhelle Kristalle, welche beim Oeffnen der Röhre sogleich zergehen, und unter starker Gasentw. verschwinden. Unter starkem Druck halten sie sich bei gewöhnlicher Temp., entwickeln aber bei 30° lebhaft Gas und zergehen zur wss. Fl. — β) Leitet man bei —18° H_2S durch A., der nur so viel W. beigemischt hält, daß dieses bei —18° nicht ausfriert (oder durch wasserhaltenden Essigäther), so entstehen eisartige, wie es scheint, oktaedrische Kristalle. Diese verschwinden beim Herausnehmen des Gefäßes aus der Kältemischung unter lebhaftem Aufbrausen; in eine Röhre eingeschmolzen, verschwinden sie bei gewöhnlicher Temp., erscheinen aber bei jedesmaligem Erkalten bis — 18° wieder. WÖHLER (*Ann. Pharm.* **33**, (1840) 125; **85**, (1853) 376; *J. B.* **1853**, 325). — γ) Durch Einführung von H_2S mit etwas W. in die Kompressionsröhre des CAILLETET'schen App. entsteht das kristallisierte Hydrat. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **94**, (1882) 967; *Ber.* **15**, (1882) 1183).

Die Kristalle bilden sich bei verschiedenen Tempp. unter folgenden Drucken

Temp.	Druck	Temp.	Druck
0°	731 mm	2.1°	907 mm
0.1	743	2.8	982
0.6	780	3.4	1048
0.8	805	3.8	1083
0.85	808	3.9	1097
1	820	4.5	1163
1.2	830	4.9	1223
1.75	877	5.2	1250
5	1.7 Atm.	19.8	7.1 Atm.
9	2.5	23.0	9.2
11.8	3.5	25.0	11
14.5	4.25	28.5	16
17.5	5.8		

DE FORCRAND u. VILLARD (*Compt. rend.* **106**, (1888) 849; *Ber.* **21**, (1888) 343).

Bei 29° zersetzen sich die Kristalle unter einem Druck von 23 Atm., bei 30° von 50 Atm. Oberhalb 28.5° bilden sich daher auch bei 50 Atm. Druck keine Kristalle mehr, sondern fl. H_2S und W. in getrennten Schichten. Bei 30° liegt eine Art kritischer Punkt der Zers.; ein eigentlicher Schmelzp. existiert nicht. Das Hydrat ist relativ beständig und in geschlossenen Röhren ohne Zers. aufzubewahren. DE FORCRAND. — Nach CAILLETET u. BORDET (*Compt. rend.* **95**, (1882) 60; *Ber.* **15**, (1882) 2227) entsteht das Hydrat bei folgenden Tempp. und Drucken:

Temp.	Druck	Temp.	Druck
1.0°	2.0 Atm.	14°	5.4 Atm.
5.4	2.3	15.5	5.4
8.0	3.0	18.1	7.9
10.8	3.6	22.8	11.0
12.2	4.7	25.0	16.0

Kritischer Punkt + 29°. —

Zusammensetzung. — Wahrscheinlich $H_2S,6H_2O$. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **135**, (1902) 959; *C.-B.* **1903**, 1, 120). — Diese Formel stellte DE FORCRAND zuletzt auf, da er durch Rechnung die Formel $H_2S,5.69H_2O$ fand. Zuerst hielt er die Formel $H_2S,15H_2O$ (*Compt. rend.* **94**, (1882) 967; *Ber.* **15**, (1882) 1183) für wahrscheinlich, dann $H_2S,12H_2O$ oder $2H_2S,24H_2O$ (*Ann. Chim. Phys.* [5] **28**, (1883) 5; *Ber.* **16**, (1883) 565), dann $H_2S,7H_2O$ (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1402; *Ber.* **21**, (1888) R. 511). —

Bildungswärme. — H_2S(Gas) + nH_2O(fl.) = 16.34 Kal., DE FORCRAND u. FONZES-DIACON (*Compt. rend.* **134**, (1902) 281).

H_2S bildet gemischte Hydrate von der wahrscheinlichen Konstitution M + 7 oder $8H_2O + 2(H_2S,6H_2O)$, wo M eine ziemlich flüchtige organische Halogenverb. bedeutet. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1344; *C.-B.* **1903**, 1, 318). — Früher hatte DE FORCRAND diesen die Konstitution $M + 2H_2S + 23H_2O$ beigelegt. Sie entstehen beim Einleiten von H_2S bei niedriger Temp. in unter W. befindliche Alkylhaloide. DE FORCRAND (*Ann. Chim. Phys.* [5] **28**, (1883) 5; *Ber.* **16**, (1883) 565). —

b) *Schwefelwasserstoffwasser* (früher *Hydrothionwasser*, *wss. Hydrothionsäure* genannt). α) *Darstellung.* — Man leitet das zuerst durch W. gewaschene Gas in einem starken Strom abwechslungsweise durch die eine von zwei zur Hälfte mit W. gefüllten Flaschen, während man die andere, mit dem Stöpsel verschlossene, schüttelt, fährt so bis zur Sättigung fort, füllt dann die eine Flasche ganz mit der Fl. und hebt sie in umgekehrter Lage auf. —

β) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose Fl., nach faulen Eiern riechend, süßlich und fade schmeckend. — Bildungswärme: H_2 + S(fest) = H_2S gelöst . . . + 9.26 Kal. HAUTEFEUILLE (*J. B.* **1869**, 101); +9.2 Kal., THOMSON; H_2 + S(Gas) = H_2S(gelöst) . . . + 11.8 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **91**, (1880) 135; *Ber.* **12**, (1879) 1019).

Die Gefrierpunktserniedrigung der gesättigten wss. Lsg., bezogen auf 760 mm Druck und den thermometrischen Nullpunkt, beträgt 0.382; reduziert auf den absol. Gefrierpunkt des Eises 0.392; die berechnete absol. Depression beträgt 0.377. Die Nicht-Uebereinstimmung scheint ihren Grund in Ver-

unreinigungen zu haben. Prytz (*Danske Vidensk. Selsk. Forhandl. Kjövenhaven* **1893**, 151, 274; *Ann.* (*Wied.*) **17**, (1882) 875; *J. B.* **1893**, 87).

Molekulare Leitfähigkeit für 1 Grammäquivalent, gel. in 16 l W. von 25° = 0.1656; in 32 l W. = 0.2138. Ostwald (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 307).

Beim Stehen der wss. Lsg. an der Luft entweicht das Gas allmählich, wobei es dem Henry'schen Gesetz gehorcht. Perman (*J. Chem. Soc.* (*London*) **67**, (1895) 877). Beim Erhitzen wird alles Gas entwickelt. Durch einen Wasserstoffstrom wird das H_2S-Wasser viel schneller als eine Lsg. von Na_2S oder NaSH entschwefelt. Filhol (*Ann. Chim. Phys.* **4**, (1873) 28, 529; *J. B.* **1873**, 243).

Natur der wässrigen Lösung des Schwefelwasserstoffs. — Die Lsgg. des H_2S sind sehr wenig dissoziiert, und zwar so gut wie ausschließlich in $H^{\cdot}$ und SH'. Durch die Anwesenheit anderer stärkerer Säuren wird diese Dissoziation entsprechend der Konzentration der Wasserstoffionen weiter herabgedrückt. Hierauf beruht die lösende Wrkg. der Säuren auf gewisse Schwefelmetalle, die um so beträchtlicher ist, je größer die Konzentration des Wasserstoffions ist. Im Uebrigen kommt noch die Löslichkeit des Schwefelmetalls in W. oder sein Löslichkeitsprodukt in Frage. Ostwald (*Die wissenschaftlichen Grundlagen der analyt. Chem.*, 3 Aufl., **1901**, 182).

γ) Chemisches Verhalten. 1. *Verhalten an der Luft; gegen Ozon; Aufbewahrung.* — An der Luft findet langsam Zers. statt unter B. von W. und Fällung des S als Schwefelmilch; auch bildet sich etwas H_2SO_4. Vauquelin (*J. Pharm.* **11**, 126). — In H_2S-Wasser, 3/4 Jahre in einer lufthaltigen Flasche aufbewahrt, hatte sich $(NH_4)_2SO_4$ erzeugt. Herzog (*N. Br. Arch.* **3**, 167). — H_2SO_4 bildet sich bei der Oxydation an der Luft nicht, sondern nur Schwefel. Setzt man zu der Lsg. soviel NaOH als der B. von NaSH entspricht, findet langsamere Oxydation statt; es bildet sich Polysulfid, S und Sulfat. Bei Zusatz einer zur B. von Na_2S genügenden Menge NaOH geht bei gewöhnlicher Temp. die Oxydation nur unter B. von Sulfat vor sich. Filhol (*Ann. Chim. Phys.* [4] 28, (1873) 529; *J. B.* **1873**, 243). — Licht befördert die Oxydation an der Luft. Raab (*N. Rep. Pharm.* **19**, 10). — Ozon oxydiert zu H_2O und S. Schönbein. Vgl. d. Bd. S. 42. — Die Lsg. hält sich, der Einw. der Luft entzogen, in der Dunkelheit besser als am Licht. Salazar u. Newmann (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **7**, (1892) 334; *C.-B.* **1892**, 2, 149). — Die Haltbarkeit wird erhöht durch Ueberschichten der Lsg. mit Petroleum, Mohr (*Zschr. Chem.* 8, (1862) 113); durch Lösen von H_2S in gleichen Teilen Glycerin und Wasser, Lepage (*J. Pharm.* [4] **5**, (1867) 256; *J. B.* **1867**, 154); Salazar u. Newmann; durch Hinzufügen von 1 ccm Glycerin zu 50 ccm gesättigter H_2S-Lsg., auch durch Zusatz von Zucker oder Salizylsäure. Shilton (*Chem. N.* **60**, (1889) 235; *J. B.* **1889**, 2300; *Chem. N.* **62**, (1890) 180; *J. B.* **1890**, 466). Ueber den Einfluß der Aufbewahrungsart auf die Zersetzbarkeit des H_2S-Wassers, vgl. L. Rabe (*N. Repert. Pharm.* **19**, 10).

2. *Verhalten beim Erhitzen.* — Erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr auf 200°, so bildet sich eine klare blaue Fl., auf der Schwefeltröpfchen schwimmen; beim Erkalten tritt Entfärburg und Trübung durch ausgeschiedenen S ein; die Fl. enthält jetzt H_2SO_4. Geitner.

3. *Verhalten gegen Oxydationsmittel.* — H_2S-Wasser (und ebenso wss. H_2S) zers. sich mit H_2O_2 zu W. und Schwefel. Hierbei wird die Lsg. erst nach 1/4 Stunde milchig. Thenard. Die Rk. $H_2O_2 + H_2S = 2H_2O + S$ findet nicht statt bei Ggw. von NH_3 oder KOH; in diesem Falle bildet sich H_2SO_4. Classen u. Bauer (*Chem. N.* **47**, (1883) 288; *Ber.* **16**, (1883) 1062). Vgl. d. Bd. S. 139. — SeO_2 gibt W. und Selenschwefel; — HJO_3 Wasser, Schwefel

und Jod; — Alkalijodate geben Wasser, Schwefel, H_2SO_4 und Jod; — $HBrO_3$ zers. zu Wasser, Schwefel und Brom; nach FEIT u. KUBIERSCHKY (*Chem. Ztg.* **1891**, 351; *J. B.* **1891**, 2396) zu H_2SO_4; — Alkalibromate zu Wasser, Schwefel, H_2SO_4 und Brom; — überschüssige HClO zu Wasser, H_2SO_4, Chlor und HCl; — HNO_3 und einige Nitrate zu Wasser, Schwefel, H_2SO_4, NO und NH_3; — Königswasser größtenteils zu H_2SO_4, LUNGE u. BILLITZ (*Polyt. J.* 255, (1885) 38; *J. B.* **1885**, 2058); — mit Nitritlsg. findet Rk. statt nach $RNO_2 + 3H_2S = ROH + 3S + NH_3 + H_2O$; bei Ueberschuß von H_2S bilden sich Hydrosulfide, GÖRLICH u. WICHMANN (*D. R.-P.* 87135; *J. B.* **1896**, 364).

4. *Verhalten gegen Metalle.* — Bei Luftabschluß wird das H_2S-Wasser von reduziertem Fe und von Zinkfeile unter Wasserstoffentw. ziemlich leicht, von fein zerteiltem Pb sehr langsam zers.; blanke Bleiflächen laufen erst nach mehreren Tagen an. Kupferpulver wirkt sehr wenig ein; wenn es durch vorheriges starkes Erhitzen dichter geworden ist, fast gar nicht, Ag gar nicht; platiniertes Cu entwickelt H, platiniertes Ag nicht; bei Luftzutritt schwärzen sich beide sofort. MERZ u. WEITH. Hg, mit H_2S-Wasser geschüttelt, entzieht ihm selbst in Monaten nicht allen Schwefel. O. HENRY (*J. Pharm.* 9, 486). Ist dagegen die Fl. mit Luft und Metall zugleich in Berührung, so tritt der S schnell an dasselbe, während der O der Luft den H aufnimmt.

Ueber Zers. durch Cl,Br,J; Metalloxyde, Superoxyde s. gasförmigen H_2S. — Zers. durch SO_2 s. dieses.

VI 2. *Verbindungen des H_2S mit Basen. — Sulfide; Schwefelmetalle; Schwefelwasserstoffsaure Salze; Hepar sulphuris.*

Allgemeines. — Wss. H_2S ist eine zweibasische schwache (vgl. oben) Säure und bildet normale Salze R'_2S und saure Salze R'SH, ferner Oxysulfide (HS).R''.(OH). In vollkommen trockenem Zustande ist H_2S als Säureanhydrid aufzufassen, da er mit vielen ganz trockenen Metalloxyden und Salzen dann nicht reagiert. HUGHES (*Phil. Mag.* [5] **33**, (1892) 471; *C.-B.* **1892**, 1, 879). — Die Konstitution ist H. S. H, da beide H gleichwertig und durch Metalle ersetzbar sind. — Verhält sich in thermochemischer Beziehung wie ein Diphenol und entwickelt mit 1 Atom Na (fest) 44.45 Kal. unter B. von NaSH, und weiter noch 31.8 Kal. unter B. von Na_2S. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1519). — THOMSON (*Ber.* **3**, (1870) 192; **5**, (1872) 233) folgert dagegen aus seinen thermochemischen Untersuchungen, daß auf nassem Wege nur 1 H durch Metall ersetzt werden kann, und nimmt die Konstitution H.(SH) an. Danach ist H_2S einbasisch; RSH stellt nicht das saure, sondern neutrale Salze dar; das eigentliche Sulfid R'_2S ist als molekulares Gemenge von H.(SR') und H.(OR'), R''S als basisches oder Oxysulfid (HS).R''.(OH) aufzufassen. — Nach KOLBE (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 412; *J. B.* **1871**, 209) existiert in konz. Lsgg. auch die Verb. R_2S; H_2S ist also zweibasisch. S. Alkalisulfide.

VI, 2, A. *Normale Sulfide.* — *Uebersicht:* I. *Wasserfreie normale Sulfide.* — α) Bildung und Darstellung. — 1. *Aus Metallen und Schwefel.* — a) Bei gewöhnlicher Temperatur, S. 402. b) Bei erhöhter Temperatur, S. 403. — 2. *Aus Metallen und H_2S,* S. 404. — 3. *Aus Metallen und Ammoniumpolysulfid,* S. 404. — 4. *Aus Metalloxyden und Schwefel,* S. 404. — 5. *Aus Metalloxyden und Schwefelkohlenstoff,* S. 405. — 6. *Aus Metalloxyd und Schwefelwasserstoff,* S. 405. — 7. *Aus Thiosulfaten, Sulfiten oder Sulfaten und Reduktionsmitteln,* S. 405. — 8. *Aus Metallsalzlösungen und H_2S,* S. 406. — 9. *Aus Metallsalzlösungen und Alkalisulfiden,* S. 406. — 10. *Auf elektrochemischem Wege,* S. 407. — 11. *In kristallinischem Zustande,* S. 407. — β) Physikalische Eigenschaften, S. 408. — γ) Chemische Eigenschaften, S. 408. — II. *Verbindungen der normalen Sulfide mit Wasser.* — a) Wss. Sulfide der Alkalien, des $(NH_4)_2S$ und der alkalischen Erden, S. 413. b) Verbindungen der schweren Metallsulfide mit Wasser, S. 415.

I. *Wasserfrei.* α) *Bildung und Darstellung.* 1. *Aus Metallen und Schwefel.* a) *Bei gewöhnlicher Temperatur.* — Hg; fein verteiltes Cu, ZIMMERMANN; Na, WINKELBLECH (*Ann. Pharm.* **21**, (1837) 34); Fe, Al, Mg, FRANCK (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **17**, (1897) 504; *J. B.* **1897**, 508), verbinden sich

mit S schon beim Zusammenreiben und (nach FRANCK) Anfeuchten mit wenig Wasser. Na reagiert unter Explosion und Fortschleuderung verbrennender Teile von Na und S. Durch Verreiben von Na mit NaCl und dann Vermengung mit S tritt Vereinigung unter Feuererscheinung, aber ohne Explosion, zu fleischrotem Na_2S und Polysulfid ein. ROSENFELD (*Ber.* **24**, (1891) 1660). — Durch Mischen von Schwefelblumen mit fein gepulvertem Metall und Unterwerfen der Mischung einem Druck von einigen (6.5, FRANCK) Atm. entstehen Sulfide, deren Menge mit dem Druck und der Berührungsfläche steigt. SPRING (*Ber.* **16**, (1883) 999; **17**, (1884) 1218); FRANCK. — b) *Bei höherer Temperatur.* — Mehrere Metalle, wie Mn, Sn, Pb, Ni verbinden sich mit S bei dessen Sdp. und verbrennen daher im Schwefeldampf; andere, wie Fe, gehen erst in der Glühhitze Verb. ein. — Erhitzt man S in einem Glaskolben, bis dieser mit Schwefeldampf gefüllt ist, so verbrennen hierin dünne Blättchen von Cu oder Ag, BERZELIUS, Sn oder Pb und Pulver von Mn, Ni, Cu sehr lebhaft. Ein eiserner Klavierdraht verbrennt darin, wenn sich an seinem Ende ein Stück K oder Na befindet, welches die Entzündung einleitet. WINKELBLECH (*Ann. Pharm.* **21**, (1837) 34). — S reagiert auf geschmolzenes Zn nicht infolge einer Wrkg. analog dem LEIDENFROST'schen Phänomen. Gebundener S wie im Kaliumpolysulfid und HgS reagiert heftig auf Zn. Ein Gemenge von 2 T. Zinkstaub und 1 T. gevulvertem S lassen sich direkt oder durch Induktionsfunken, glühende Platindrähte, Schlagen mit dem Hammer entzünden und brennen schießpulverartig mit mächtig leuchtender Flamme ab unter B. von ZnS. SCHWARZ (*Ber.* **15**, (1882) 2505). ZnS entsteht auch durch Zusammenleiten von Zn- und S-Dämpfen oberhalb der Temp. der letzteren. GRIFFITS u. CAWLEY (*Polyt. J.* **235**, (1880) 328; *J. B.* **1880**, 1284). — Beim Entzünden eines Gemisches entsprechender Teile Al und S mit einem Magnesiumbande entsteht Al_2S_3. FONZES-DIACON (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1314; *C.-B.* **1900**, 2, 19). — Wird ein Gemenge von S und Bi erhitzt, schmilzt bei 114° S, bei 255° Bi, bei 320° tritt unter starker Wärmeentw. Vereinigung beider ein. PÉLABON (*C.-B.* **1903**, 2, 1267). — Glühendes Pb wirkt auf S nicht ein. HODGKINSON u. LOWNDES (*J. B.* **1888**, 660). — Die Verb. des Metalls mit S erfolgt meistens unter lebhafter Feuerentw.; S vertritt dem Metall gegenüber die Stelle des O. — Wirft man in einen am Schwanzstück glühenden Flintenlauf ein Stück S, und bläst dessen Dampf zum Zündloch hinaus, so verbrennt ein hineingehaltener Metalldraht, z. B. von Fe, mit lebhaftem Lichte zu Schwefelmetall. HARE. Da die Temp., bei welcher sich der S mit den meisten Metallen vereinigt, über seinem Sdp. liegt, so verdampft der mit ihnen gemengte S größtenteils, bevor die Metalle hinreichend erhitzt sind. Um dennoch die Verb. zu bewerkstelligen, bringt man entweder a) den S in den unteren Teil des Tiegels, die Metallfeile, z. B. Eisenfeile darüber, umgibt den bedeckten Tiegel in einem Windofen mit toten Kohlen, und legt glühende darüber, so daß die sich von oben nach unten verbreitende Hitze den S erst dann in Dampf verwandelt, der das Metall durchdringt, wenn dieses hinreichend heiß geworden ist; oder b) man bringt zu unterst wenig S, darüber das Gemenge von Metallfeile und S und verfährt ebenso; oder c) man erhitzt das Metall in einer Röhre bis zum Glühen, und leitet die Dämpfe des S darüber; oder d) man erhitzt das Metall mit S in einem luftleeren verschlossenen Gefäße; der S verwandelt sich in Dampf, und dieser wird von dem bis zum Glühen erhitzten Metall verschluckt. — Beim Einschmelzen des bei der Schwefelregeneration aus Sodarückständen nach SCHAFFNER erzeugten S bei 2 Atm. Druck in dem gußeisernen Rohr, durch welches vor der Entleerung des Schmelzkessels der Dampf, gemengt mit H_2S, abgeblasen wird, bildete sich Schwefelkies. WINKLER (*Z. angew. Chem.* **1893**, 445; *J. B.* **1893**, 283).

Die Affinität der Metalle zum S ist geringer als die zum Sauerstoff. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, (1879) 11). — SCHUMANN (*Ann.* **187**, (1877) 286; *J. B.* **1877**, 203) schließt aus dem Verhalten der Oxyde gegen H_2S, der Sulfide gegen Wasserdampf und der Sulfate gegen Wasserstoff, daß in der ersten Gruppe des periodischen Systems K und Na eine größere Verwandtschaft zum S als zum O besitzen, Cu und Ag beiden Elementen gegenüber eine nahezu gleich große. In der Gruppe IIa zeigt Mg größere Affinität zu O, Ca ungefähr gleiche Affinitäten, Sr und Ba bedeutend überwiegende Affinität zu S. In der Gruppe IIb ist die Größe der Affinität der Metalle Zn, Cd, Hg zum S ziemlich dieselbe wie zum O. In der dritten Gruppe ist die Affinität des S zu den Metallen Al und Tl viel geringer als die des O; ähnlich verhalten sich in der vierten Gruppe Ti, Sn, Pb,

nur sind in diesen beide Affinitäten geringer als in der dritten Gruppe. In der Gruppe V (As, Sb, Bi) ist die Affinität zum S größer als zum O. In der sechsten Gruppe zeigt Cr große Aehnlichkeit mit Al, nur ist seine Affinität zu S etwas größer. Die siebente und achte Gruppe (Mn, Fe, Co, Ni) gleicht der vierten; für Mn und Fe ergibt sich etwa gleiche Affinität zu O wie zu S, für Ni und Co etwas größere Affinität zu S als zu O. — Stellt man die Metalle in der Reihenfolge, wie sie in den obigen Gruppen gegeben ist, nebeneinander, so bemerkt man ein periodisches Steigen und Fallen der Größe ihrer Affinitäten zu Schwefel. In der ersten Gruppe K, Na, Cu, Ag fällt sie von K zum Ag, in der zweiten Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg ist sie bei Mg fast Null, steigt bis zu Ba und fällt wieder zum Hg. Das in der dritten Gruppe enthaltene Al zeigt wieder ein Minimum der Affinität zum Schwefel. In der vierten und fünften Gruppe Sn, Pb; As, Sb, Bi steigt die Affinität nochmals bis zum As und fällt von da zum Bi. In der sechsten Gruppe stellt das Cr wieder ein Minimum der Affinität dar. Von ihm aus steigt dieselbe in die siebente und achte Gruppe zum Mn, Fe, Co, Ni. — Vergleicht man die hierbei auftretenden Maxima der Affinität zum Schwefel K, Na, Sr, Ba mit den Maximis der Kurve, welche entsteht, wenn man die Atomgewichte auf die Abscissen — und die Atomvolumina auf die Ordinaten-Halbachse abträgt (Lothar Meyer, *mod. Th.*, 2. Aufl., S. 306), so findet man hier eine vollständige Uebereinstimmung. Es folgt daraus, daß, soweit die Beobachtungen reichen, bei den Elementen mit dem größten Atomvolumen auch das Verhältnis der Affinitäten des Schwefels und des Sauerstoffs zu denselben ein größtes ist. Schumann. — Nach Orlowsly (*J. russ. phys. Ges.* **1**, (1881) 547; *Ber.* **14**, (1881) 2823) besitzt Schwefel die größte Affinität zu den Alkalimetallen, von den Schwermetallen zu Cu (besonders wenn Cu als Oxydulsalz vorhanden ist); bedeutend geringer ist die Affinität zu Hg, Ag, Fe, Pb, ganz unbedeutend zu Pt, Cr, Al, Mg. — Ordnet man die Metalle in eine Reihe, so daß das Salz eines Metalles das Sulfid des nächsten zers., ergibt sich die Reihenfolge Ag, Cu, Pb, Cd, Fe, Ni, Co, Mn; Anthon. — Die Verwandtschaft der Schwermetalle zu Schwefel aus der Beständigkeit der Sulfide abgeleitet, nimmt vom Pd zum Mn ab in der Reihenfolge: Pd, Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, Sb, Sn, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, As, Tl, Mn. PdS wird von keinem Metallsalz, MnS von sämtlichen zers., während umgekehrt $PdCl_2$ sämtliche Sulfide, $MnSO_4$ keines derselben angreift. Die zu einer gleichen natürlichen Gruppe gehörigen Elemente mit größerem Atomgewicht besitzen auch eine größere Verwandtschaft zum Schwefel. Schürmann (*Ann.* **249**, (1888) 326; *Ber.* 22, (1889) R. 129; *J. B.* **1888**, 10).

2. *Durch Erhitzen eines Metalles in H_2S.* — Bildet das Metall mehrere Sulfide, so entstehen durch Glühen in H_2S meist die niederen, durch Fällung aus Lsgg. die höheren Sulfide.

3. *Durch Behandeln von Metallen mit Ammoniumpolysulfid.* — Viele Metalle, wie Cu, Ag, Sn, Ni, Fe geben durch Behandlung mit Ammoniumpolysulfid Sulfide. Priwoznik (*Ann.* **164**, (1872) 46; *J. B.* **1872**, 231; *Ann.* **171**, (1874) 110); Heumann (*Ann.* **173**, (1875) 21).

4. *Durch Erhitzen vieler Metalloxyde mit Schwefel.* — Die Oxyde und Karbonate der Alkalien geben beim gelinden Erhitzen mit S Polysulfid und Thiosulfat: $6NaOH + 12S = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S_5 + 3H_2O$; $3K_2CO_3 + 8S = K_2S_2O_3 + 2K_2S_3 + 3CO_2$. Dieses Gemenge heißt *Schwefelleber.* Bei stärkerem Glühen entsteht infolge Zers. des Thiosulfates Polysulfid und Sulfat: $4K_2CO_3 + 16S = 3K_2S_5 + K_2SO_4 + 4CO_2$. — Die schweren Metalloxyde dagegen, mit S geglüht, entwickeln, wenn sie eine Zers. erleiden, SO_2; entweder treten sie hierbei sämtlichen O an den einen Teil des S ab, und verbinden sich mit dem anderen zu Sulfid (CuO, As_2O_3; $2As_2O_3 + 9S = 2As_2S_3 + 3SO_2$); oder es bleibt ein Teil des Metalloxyds, meistens wohl die Hälfte, unzersetzt, und bildet mit dem Sulfid eine eigene Verb. (MnO). — Manche Metalloxyde erleiden keine Veränderung durch Glühen mit S; erhitzt man sie dagegen mit einem Gemenge von K_2CO_3 und gleichviel S (woraus Schwefelleber entsteht) zuerst gelinde, dann, wenn das CO_2 ausgetrieben ist, im bedeckten Porzellantiegel $^1/_2$ Stunde lang bis zum starken Rotglühen, so zieht W. aus der erkalteten M. das K_2S, während das

andere Sulfid als ein glänzendes kristallinisches Pulver unaufgelöst bleibt. Auf diese Weise gelang es Berzelius, die Verb. des Ce, Cr und Ur mit S darzustellen. Wahrscheinlich verwandelt sich hierbei ein Teil des K_2S_5 mit dem anderen Metalloxyd in K_2SO_4 und in das andere Sulfid. — Auch Al_2O_3 und MgO geben beim Schmelzen mit S kein Sulfid. Dieses wird entweder nach 1,b oder 5, bei MgO auch nach 6 erhalten. Reichel (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, (1875) 55; *J. B.* **1875**, 200). —

Auch beim Erhitzen von vielen Metallen, Metalloxyden oder -salzen mit S und W. oder mit wss. H_2SO_3 in geschlossenen Gefäßen auf 200° bilden sich Sulfide, zum Teil in kristallinischer Form. Geitner (*Ann. Pharm.* **129**, (1864) 350; *J. B.* **1864**, 140). — So gibt S mit Na_3PO_4 Na_2S neben $Na_2S_2O_3$ und NaH_2PO_4. Filhol u. Senderens (*Ber.* **16**, (1853) 1213; *Compt. rend.* **96**, (1883) 1051). — Bringt man Schwefelstücke, mit einem Draht des entsprechenden Metalls umwickelt in Metallsalzlsgg., z. B. mit Kupferdraht umwickelt in Kupfersalzlsg., so fällt er in einigen Fällen kristallisiertes Sulfid. Wicke (*Ann. Pharm.* **82**, (1852) 146; *J. B.* **1852**, 339). — Ebenso bildet S beim Kochen mit vielen Metallsalzlösungen etwas Sulfid. Parkmann (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **33**, (1861) 328; *J. B.* **1861**, 129).

5. *Aus Metalloxyd und Schwefelkohlenstoff.* — Man leitet über das glühende Metalloxyd für sich oder gemengt mit Kohle die Dämpfe von CS_2. — Hierbei bildet der C mit dem O des Metalloxyds CO oder CO_2, und der S tritt an das reduzierte Metall ($TiO_2 + CS_2 = TiS_2 + CO_2$). — Bei manchen Metallen, wie Fe, Pb, Sb genügt das Erhitzen der Oxyde mit CS_2 im geschlossenen Rohr auf 250° oder die Einw. von CS_2 auf in W. suspendierte Oxyde bei 200°. Schlagdenhauffen (*J. B.* **1856**, 293; **1857**, 87). — Wenig oder nicht schmelzbare Verbb. werden in Sulfide übergeführt, indem man sie in einem Bade von geschmolzenen Salzen verflüssigt oder suspendiert und der Wrkg. von CS_2 aussetzt. Blakmore (*Franz. Pat.* 255825; *J. B.* **1897**, 509).

6. *Aus Metalloxyd und H_2S.* — Der Sauerstoff des Oxyds wird vollständig durch den S des H_2S ersetzt: $PbO + H_2S = PbS + H_2O$; — $Fe_2O_3 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 3H_2O$; — $SnO_2 + 2H_2S = SnS_2 + 2H_2O$; — $As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O$; — $As_2O_5 + 5H_2S = As_2S_5 + 5H_2O$. — a) Man leitet über das glühende Metalloxyd H_2S. Das gebildete Sulfid nimmt oft noch mehr S aus dem H_2S auf, unter Freimachung von H (Fe); bisweilen absorbiert es noch unzers. H_2S (K). — b) Man leitet H_2S zu den in W. verteilten oder gel. schweren Metalloxyden oder Metallsäuren. — Die Zers. zwischen Metalloxyd und H_2S erfolgt bei mehreren Metalloxyden schon bei gewöhnlicher Temp. (PbO), indem man gasförmigen oder wss. H_2S mit dem reinen oder dem in Säure gelösten Metalloxyde zusammenbringt, vgl. S. 393; bei anderen in höherer Temp. (WO_3). Mit in Wasser gel. Metalloxyden, wie Alkalien, erzeugt der H_2S Auflösungen, die durch Abdampfen bei abgehaltener Luft trockne Sulfide geben. —

Wärmeentw. bei der Zers. der Metalloxyde durch H_2S:

	Thomsen [1])	Favre u. Silbermann	Berthelot [2])
(MnO_2H_2,SH_2Aq) . . .	+10.700 Kal.	—	+10.200 Kal.
(FeO_2H_2, „) . . .	+14.570 „	+18.530 Kal.	+14.600 „
(NiO_2H_2, „) . . .	+18.630 „	—	—
(CoO_2H_2, „) . . .	+17.410 „	—	—
(ZnO_2H_2, „) . . .	+17.970 „	+15.670 „	+19.200 „
(CdO_2H_2, „) . . .	+27.370 „	—	—
(PbO, „) . . .	+29.200 „	+22.350 „	+26.600 „
(CuO, „) . . .	+31.670 „	+32.850 „	+31.600 „
(HgO, „) . . .	+45.300 „	—	+48.700 „
(Tl_2O, „) . . .	+38.490 „	—	—
(Cu_2O, „) . . .	+38.530 „	—	—
(Ag_2O, „) . . .	+58.510 „	+57.520 „	+55.800 „

[1]) Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, (1879) 17).
[2]) Berthelot (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1176).

Die Metalloxyde entwickeln, im Gegensatz zu dem Verhalten gegenüber HCl und den gewöhnlichen Sauerstoffsäuren, bei der Vereinigung mit H_2S mehr Wärme als die Alkalioxyde; ($2NaOH,SH_2Aq$) . . . +7.70 Kal., ($2NH_3,SH_2Aq$) . . . +6.2 Kal. Berthelot.

7. *Aus Thiosulfaten, Sulfiten oder Sulfaten und Reduktionsmitteln.* — Man läßt ein Reduktionsmittel (H, S oder Kohle) in der Glühhitze auf

Thiosulfate, Sulfite oder Sulfate einwirken (Siehe daselbst). $K_2SO_4 + 8H = K_2S + 4H_2O$; — $PbSO_4 + 2C = PbS + 2CO_2$. — Alkalithiosulfate liefern bei Ggw. von KOH oder NaOH mit Al behandelt Alkalisulfide: $M_2S_2O_3 + 2NaOH + 2H = M_2SO_3 + Na_2S + 2H_2O$. KONINCK (*Z. analyt. Chem.* **26**, (1887) 26; *Ber.* **20**, (1887) 397). — Durch Reduktion von Sulfaten mit Algen entstehen Sulfide. PLAUCHUD (*Compt. rend.* **95**, (1882) 1363); ETARD u. OLIVIER (*Ber.* **15**, (1882) 3091).

8. *Aus Metallsalzen und Schwefelwasserstoff.* — Man leitet durch die Lösung von Metallsalzen oder durch die Lösung von Schwermetalloxyden oder Metallsäuren in Säuren H_2S. Dieser fällt, auch wenn eine, nur nicht zu konz., stärkere Säure bedeutend vorwaltet, die Oxyde und Säuren von Mo, As, Sb, Fe, Bi, Cd. Sn, Pb, Cu und der edlen Metalle. Je nach Anwendung der frei vorhandenen Säure werden verschiedene Metalle gefällt; z. B. Zn wird in ameisensaurer Lsg. gefällt, Co, Ni, Fe, Mn nicht; ebensowenig wird Mn aus propions., butters., valerians. Lsg. gefällt. Stets wird erst ein Metall ausgefällt, bevor ein zweites sich ausscheidet. DELFFS (*Ber.* **12**, (1879) 2182). Aus einer Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ wird durch unzureichende Mengen H_2S mehr Cu gefällt. CHESNEAU (*Compt. rend.* **111**, (1890) 269; *Ber.* **23**, (1890) R. 615). — Die Rk. mit Metallsalzen ist je nach der Natur des Metalls, der Säure, an die es gebunden ist, und der Konz. sehr verschieden. H_2S zers. unter bestimmten Bedingungen die Chloride von Pb, Cu, Ag, Hg in wss. Lsg., während umgekehrt HCl die entsprechenden Sulfide zers. Die natürlich kristallisierten Sulfide von Pb, Ag, Sb werden gleichfalls durch rauchende HCl zers. Bei der Einw. von H_2S auf wss. Pb-, Zn-, Fe''-, Mn-Salzlsgg. treten Gleichgewichtserscheinungen auf. BERTHELOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1247). — Der Nd. ist nicht immer wasserfreies, reines Sulfid, sondern enthält, frisch gefällt, meist noch Hydrosulfide, LINDER u. PICTON (*Chem. N.* **61**, (1890) 200; *Proc. Chem. Soc.* **1890**, 49; *J. B.* **1890**, 469); bei HgO enthält der Nd., sofern H_2S nicht im Ueberschuß einwirkt, unzers. Merkurisalz beigemischt. — Die auf nassem Wege erhaltenen Sulfide von Pb, Cu, Bi, Sb entsprechen der Formel PbS, CuS, Bi_2S_3, Sb_2S_3 (bzw. Sb_2S_5); Au wird nur in der Kälte und bei geringer Konz. gefällt als Au_2S_2; sonst tritt Reduktion zu Au ein. ANTONY u. LUCCHESI (*Gaz. chim.* **19**, (1889) 545; *Ber.* **23**, (1890) R. 55). Aus Au-Lsgg. werden durch Fällen mit H_2S niemals bestimmte Verbb. erhalten; auch nicht durch Auflösung von gefälltem Goldsulfid in Alkalisulfid. v. SCHRÖTTER (*Polyt. J.* **213**, (1874) 360; *J. B.* **1874**, 293). — Al und Cr fallen aus alkal. Lsg. als Hydrat. LÖSEKANN (*Ber.* **12**, (1879) 56; *J. B.* **1879**, 1044).

Wärmeentw. bei der Zers. der Nitrate durch H_2S in wss. Lsg. nach THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, (1879) 15):

R	$(RN_2O_6Aq.SH_2Aq)$
Mn	—12.200 Kal.
Fe	— 6.770 „
Ni	— 4.900 „
Co	— 3.680 „
Zn	— 1.860 „
Cd	+ 7.050 „
Pb	+11.430 „
Tl_2	+14.190 „
Cu	+16.420 „
Hg	+38.640 „
Ag_2	+47.630 „

9. *Durch Zers. der Lsg. eines schweren Metallsalzes durch wss. Alkalisulfide.* — Je nachdem das Alkalisulfid 1, 2, 3, 4 oder 5 At. S hält, tritt eine verschiedene Atomzahl S an das schwere Metall, und da dieses nicht nach allen diesen Verhältnissen beständige Schwefelverbb. zu bilden vermag, so zers. sich die zuerst entstandene höhere Schwefelungsstufe rasch in Monosulfid und Schwefel. SCHIFF (*Ann. Pharm.* **115**, (1860) 68; *J. B.* **1860**, 82). $K_2S + Pb(NO_3)_2 = PbS + 2KNO_3$. — $K_2S_5 + HgCl_2 = 2KCl + HgS + 4S$. — $CuSO_4$ wird durch konz. K_2S-Lsg. zu metallischem Cu unter einer Kruste von CuS reduziert, K_2S geht dabei in Polysulfid über; $AgNO_3$ zeigt unter einer Kruste von Ag_2S nur ganz geringe Spuren metallisches Ag, LOEW (*J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 271); ebenso werden $HgNO_3$, $FeSO_4$, $HgCl_2$, $Pb(CH_3CO_2)_2$ und am besten Ni- und Co-Salze durch KHS zu Metall reduziert, wobei die überstehende Fl. sich durch B. von Polysulfid gelb färbt; $ZnSO_4$ gibt ZnS. MYERS (*Ber.* **6**, (1873) 440; *J. B.* **1873**, 244). — Alkali- und Erdalkalisulfide geben mit PbO und ZnO Hydroxyde. MOTHAY (*Ber.* **5**, (1872) 741; *J. B.* **1872**, 978). —

Ein l. Alkalisulfid wirkt auf ein gel. Metallsalz stets unter Wärmeentw. ein. BERTHELOT (*Compt. rend.* 78, (1874) 1178).

10. *Auf elektrochemischem Wege.* — Die Kathode besteht aus stangenförmigem CuS, die Anode aus dem Metall des darzustellenden Sulfides, als Elektrolyt dient eine wss. Alkalisalzlsg. Cu, Cd, Ag liefern Sulfid; Sn nur schwarzes SnS; Fe und Ni Sulfür. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 442; *C.-B.* **1896**, 2, 724). — Man elektrolysiert eine Thiosulfatlsg. mit einer Anode aus dem Metall, dessen Sulfid gewonnen werden soll. RICHARDS u. ROEPPER (*D. R.-P.* 100876; *C.-B.* **1899**, 1, 808).

11. *In kristallisiertem Zustande.* a) *Aus amorphen Sulfiden.* — α) Man erhält viele Sulfide in demselben Zustande, wie sie in der Natur vorkommen, indem man die Metallsalzlösung bei hoher Temp. und unter starkem Druck durch Kaliumsulfid- oder -polysulfidlsg. zersetzt. SENARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 129; *J. B.* **1850**, 266). Die so oder in anderer Weise dargestellten amorphen Sulfide kann man in manchen Fällen kristallisiert erhalten, wenn man sie unter starkem Druck bei hoher Temp. (200 bis 250°) löst in wss. $NaHCO_3$, oder in wss. H_2S, oder in W., welches unter hohem Druck mit H_2S gesättigt ist (z. B. durch Zusatz von Wasserstoffpolysulfid zu der Mischung von Sulfid und ausgekochtem W.), worauf sie beim Erkalten sich kristallinisch abscheiden. Oder man läßt auch sogleich die Zers. der Metallsalzlsg. bei hoher Temp. durch K_2S in Ggw. von überschüssigem $NaHCO_3$ stattfinden. SENARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, (1851) 129; *J. B.* **1851**, 316). — β) Man setzt die amorphen Sulfide hohen Tempp. im elektrischen Ofen aus, wodurch sie entweder zur Kristallisation gebracht oder reduziert werden. Auf diese Weise wurden Bleiglanz, Spießglanz, Wurtzit, Greenockit und kristallisiertes Al_2S_3 erhalten. PbS und Sb_2S_3 zers. sich bei Anwendung sehr starker Ströme zu Metall ohne B. eines niederen Sulfides; ZnS, CdS, Al_2S_3 sind sehr beständig. MOURLOT (*Compt. rend.* **123**, (1896) 54; *C.-B.* **1896**, 2, 414). — Die meisten Metallsulfide zeigen eine Beweglichkeit der Teilchen im festen Zustande. Die durch Fällung erhaltenen amorphen Sulfide von Ag, Sb, Bi werden durch Erwärmen auf 265° im Vak. während 9 Tage zu je 7 bis 8 Stunden in makroskopische Kristalle übergeführt; Bi_2S_3 wird schon durch 11-jähriges Aufbewahren bei gewöhnlicher Temp. kristallinisch; CdS und CuS bilden mikroskopische Kristalle; SnS zerfällt unter B. von SnS_2, das teilweise in Form feiner Kristalle sublimiert; ZnS zeigt keine Kristallisation; ebenfalls nicht As_2S_3 bei 150°; PbS nur in geringem Maße. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **30**, (1895) 311; *Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 553; *C.-B.* **1896**, 1, 353). — γ) Durch Erhitzen mit weißem $(NH_4)_2S$ bei 150 bis 200° in zugeschmolzenen Röhren gehen Ag_2S, Tl_2S vollständig, CuS nur zum geringsten Teil in Kristalle über, CdS und ZnS in fein kristallinische Pulver, HgS in Zinnober; Sulfide von Co, Ni, Fe, Bi, Pb werden nicht verändert; Sb_2S_3 bildet $(NH_4)_2Sb_4S_7$. STANEK (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 117; *C.-B.* **1898**, 2, 260). — δ) Durch Sublimation amorpher Sulfide mit NH_4Cl. LORENZ (*Ber.* **24**, (1891) 1501). — Diese Methode ist identisch mit derjenigen von DUROCHER (s. unter b); NH_4Cl spaltet sich in NH_3 und HCl, das unter H_2S-Entw. Metallchlorid bildet.

b) *Durch Erhitzen von Metallchloriden im H_2S-Strom.* DUROCHER (*Compt. rend.* **32**, (1851) 823). — c) Nach 5. werden oft kristallisierte Sulfide erhalten. — d) Aus erhitztem Metall und Schwefeldämpfen. — Schwefel- und Quecksilberdämpfe geben unter Einw. des Lichtes Zinnober. SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **66**, (1872) 79; *J. B.* **1872**, 269). — Durch Leiten von S-Dämpfen über rotglühendes Ag entsteht Silberglanz. MARGOTTET (*Compt. rend.* **85**, (1877) 1142; *J. B.* **1877**, 301). — e) Aus erhitztem Metall und H_2S. — ST. CLAIRE-DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **52**, (1861) 920) erhielten durch Einw. von H_2S auf Ag in der Glühhitze Silberglanz, — MARGOTTET durch Leiten von H_2S im N-Strom über erhitztes Cu und Ag Kupferglanz, Silberglanz, Silberkupferglanz; — LORENZ (*Ber.* **24**, (1891) 1501) auf gleichem Wege aus

Fe Troilit, aus Ni mehr kristallinische Krusten von NiS, aus Zn Wurtzit, aus Cd Greenockit und eine neue monokline Modifikation von CdS. — f) Aus $Na_2S_2O_3$ und Merkuriammoniumchlorid entsteht Zinnober, HAUSAMANN (*Ber.* **7**, (1874) 1746; *J. B.* **1874**, 285); aus $PbSO_4$ durch Reduktion mit Kohle Bleiglanz. MOURLOT (*Compt. rend.* **123**, (1896) 54; *C.-B.* **1896**, 2, 414). — g) Durch Zusammenschmelzen von S und Alkalikarbonat mit Metalloxyden oder -salzen in bestimmten Gewichtsverhältnissen. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **9**, (1874) 109; **10**, (1874) 55; *Pogg. Ann.* **151**, (1874) 437; **153**, (1874) 588; *Jubelbd.* (1874) 158; *N. Rep. Pharm.* **23**, (1874) 358 und 509; *J. B.* **1874**, 197). In kristallisiertem Zustande erhielt derselbe auf diesem Wege aus InO: K_2S,In_2S_2 und $Na_2S,In_2S_3,2H_2O$; aus NiO: $K_2S,3NiS$; aus $CoCl_2$: Co_2S_3 (dies konnte nach FELLENBERG (*Pogg. Ann.* **50**, (1840) 73) aus CoO nicht erhalten werden); aus Tl_2SO_4 wahrscheinlich $Na_2S,Tl_2S_3 + Tl_2S,Tl_2S_3$; aus amorphem PbS ein bläulich graues Kristallpulver von PbS; aus $MnSO_4$: MnS als grünes Pulver, in anderen Gewichtsverhältnissen: $Na_2S,2MnS$. — Auf gleichem Wege war schon von VÖLKER (*Ann.* **59**, (1846) 53) $K_2S,3MnS$ und von BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **22**, (1823) 274) vielleicht die Natriumverb. dargestellt.

β) *Physikalische Eigenschaften der Metallsulfide.* — Sie sind fest und spröde (nur CuS und Ag_2S zeigen etwas Duktibilität), meistens kristallisierbar (s. Darst. 11). — Ihr spez. Gewicht ist häufig niedriger als das durch Rechnung sich ergebende Mittel. — Die Alkalisulfide sind farblos. Die übrigen leichten Metallsulfide sind blaßgelb oder braun und ohne Metallglanz, die schweren sind verschieden, meist dunkel gefärbt und zeigen teils Durchsichtigkeit ohne Metallglanz, *Blenden*, teils Undurchsichtigkeit mit Metallglanz, *Kiese*, *Glanze*. — Die Schwefelverbb. der leichtflüssigen Metalle sind schwerer, die der strengflüssigen sind leichter schmelzbar als das Metall. Meistens sind sie weniger verdampfbar als das reine Metall. — Löslichkeit in W., Säuren s. chem. Eigensch. S. 411; Löslichkeit in Alkalisulfiden s. Sulfosalze S. 420. —

Die Metallsulfide sind gute Leiter der Elektrizität. SKEY (*Chem. N.* **23**, (1871) 181). — BRAUN (*Pogg. Ann.* **153**, (1874) 556; *J. B.* **1874**, 138) hat bei einer großen Anzahl natürlicher und künstlicher Metallsulfide gefunden, daß der elektrische Widerstand derselben verschieden ist mit der Richtung, der Intensität und der Dauer des Stromes, mit Abweichungen bis zu 30% des ganzen Wertes. Siehe auch GUINCHANT (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1224; *C.-B.* **1902**, 2, 95). — Diffusion von Sulfiden im Flußeisen und im Stahl s. CAMPBELL (*Americ. Chem. J.* **18**, (1897) 707; Stahl und Eisen **17**, (1897) 960; *Chem. Ztg.* **21**, (1897) Rep. 312; *J. B.* **1897**, 841; *C.-B.* **1898**, 1, 17). —

Bildungswärme, THOMSON (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, (1879) 10; *J. B.* **1878**, 99).

a) in W. l. Sulfide		b) in W. unl. Sulfide	
(K_2,S,Aq)	+ 113.260 Kal.	(Mn,S,nH_2O)	+ 46.370 Kal.
(Na_2,S,Aq)	+ 103.970 „	(Zn,S, „)	+ 41.550 „
(Li_2,S,Aq)	+ 115.220 „	(Cd,S, „)	+ 33.950 „
(Ba,S,Aq)	+ 107.130 „	(Fe,S, „)	+ 23.750 „
(Sr,S,Aq)	+ 106.650 „	(Co,S, „)	+ 21.710 „
(Ca,S,Aq)	+ 98.330 „	(Ni,S, „)	+ 19.370 „
(H_2,SAq)	+ 9.260 „	(Tl_2,S)	+ 21.630 „
(K,S,H,Aq)	+ 65.100 „	(Pb,S)	+ 20.400 „
(Na,S,H,Aq)	+ 60.450 „	(Cu_2,S)	+ 20.240 „
(Li,S,H,Aq)	+ 66.080 „	(Hg,S)	+ 16.860 „
(Ba,S_2,H_2,Aq)	+ 124.160 „	(Ag_2,S)	+ 5.310 „
(Sr,S_2,H_2,Aq)	+ 123.680 „	(H_2,S)	+ 4.510 „
(Ca,S_2,H_2,Aq)	+ 115.360 „		
(Mg,S_2,H_2,Aq)	+ 114.800 „		
(NH_3,S,H_2,Aq)	+ 23.890 „		

S. auch SABATIER (*Compt. rend.* **88**, (1879) 651; **89**, (1879) 43 und 234; *J. B.* **1879**, 109 und 110; *Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 5; *J. B.* **1881**, 1125).

γ) *Chemische Eigenschaften.* a) *Verhalten gegen Wasser.* — In W. l. sind nur die Sulfide der Alkalien (inbegriffen $(NH_4)_2S$) und alkal. Erden. S. unten. Die meisten schweren Metallsulfide bleiben in W. unverändert. Nur die Sulfide von Mo, Wo und As lösen sich in fein verteiltem Zustande ein wenig in W. und werden daraus durch Säuren, auch durch H_2S gefällt. BERZELIUS. — S. *Kolloidale* Sulfide,

S. 419. — Die Metallsulfide geben nach DE CLERMONT u. FROMMEL (*Compt. rend.* **87**, (1878) 330; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **30** (1878) 145; *J. B.* **1878**, 125) in Berührung mit W. zunächst Hydrate (s. S. 415), die sich dann unter Abgabe von H_2S dissoziieren, so daß das W. chemisch mitwirkt; As_2S_3 dissoziiert sich bei 22°, FeS bei 56°, Ag_2S bei 89°, Sb_2S_3 bei 95°. — Die Sulfide von Al und Si zerfallen bei gewöhnlicher Temp. mit W. in H_2S und Oxyd. BaS, SrS und CaS zerfallen mit W. in Hydroxyd, das wegen seiner geringen Löslichkeit, zuerst kristallisiert, und in Sulfhydrat. MgS ist in W. äußerst unbeständig. K_2S und Na_2S bilden mit wenig W. unter starker Wärmeentw. eine ölige oder kristallinische Verb., in mehr W. sind sie löslich. BÉCHAMP (*Compt. rend.* **67**, (1868) 825; *J. B.* **1868**, 158.) — Durch kochendes W. werden die Sulfüre von Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Sb, As und Sn mehr oder weniger weitgehend zers. in H_2S und Hydroxyd; die Sulfüre von Cu, Zn, Hg, Cd, Au, Pt, Mo werden nicht zers. Daß das beständige As_2S_3 durch W. bedeutend leichter zers. wird, als das an der Luft leicht oxydable Cu_2S erklärt sich durch die Annahme einer intermediären Hydratbildung. Die Sulfide der Alkalien und Erdalkalien entwickeln beim Kochen mit W. H_2S unter B. von Alkalihydroxyd und etwas Thiosulfat. DE CLERMONT und FROMMEL (*Compt. rend.* **86**, (1878) 828; *J. B.* **1878**, 1051; *Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, (1879) 189; *J. B.* **1879**, 181). — Leitet man Wasserdampf über stark glühende schwere Metallsulfide, so zerfallen viele in H_2S und Oxyd, welches sich dann oft noch mit dem noch vorhandenen Sulfid zu Metall und SO_2 umsetzt. REGNAULT. — Die Sulfide von Cu, Ag, Hg, Bi geben hierbei Metall, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 374; Oxyd bilden die Sulfide von Mg, SCHUMANN (*Ann.* **187**, (1878) 286; *J. B.* **1877**, 203); Zn, REGNAULT; Cd, REGNAULT, WACKENRODER (*Repert. Pharm.* **46**, 226); Ti, Sn, Mn, Fe, Co, Ni, REGNAULT; Oxyd und Sulfat diejenigen von Ca, Al, SCHUMANN; nur Sulfat diejenigen von Sr, SCHUMANN und Ba, SCHUMANN, REGNAULT, LAUTH (*Bull. Soc.* (*Paris*) **5**, (1863) 249; *J. B.* **1863**, 189). PbS gibt nach DESCOTILT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 441) PbS + Pb + PbO, nach PATTINSON (*Schweigg. Journ.* **56**, 201) $PbS + PbSO_4$; As_2S_3 gibt As_2OS_2; $Sb_2S_3 = Sb_2OS_2$; $Cr_2S_3 = Cr_2O_3 + Cr_2S_3$. REGNAULT.

b) *Verhalten bei der Elektrolyse.* — Durch Elektrolyse von bei Luftabschluß geschmolzenen Metallsulfiden wird S zur Anode geführt, wo sich, falls als Elektrodenmaterial Kohle fungiert, CS_2 bildet. In einem Gemisch geschmolzener Sulfide, die bei Luftabschluß elektrolysiert werden, bleibt die Leitfähigkeit an verschiedenen Stellen überall gleichmäßig, steigt aber allmählich immer mehr an, indem immer mehr S entfernt wird. GARNIER (*Compt. rend.* **120**, (1895) 184; *J. B.* **1895**, 319). S. a. BLACKMORE (*Eng. and Min. J.* **62**, 27; *Chem.-Ztg.* **20**, (1897) Rep. 213; *J. B.* **1897**, 989). — Gelöstes Na_2S wird durch Elektrolyse zu Na_2SO_4 oxydiert. MERLE; SCHEURER-KESTNER (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **17—18**, (1897) 99; *C.-B.* **1897**, 1, 357). Nach DURKEE (*Americ. Chem. J.* **18**, (1896) 525; *C.-B.* **1896**, 2, 337) bildet sich durch Elektrolyse von gel. Na_2S oder NaSH intermediär NaOH und $Na_2S_2O_3$; die Bildung von $Na_2S_2O_3$ wird von SCHEURER-KESTNER bestritten. — Verwendet man Sulfide von Hg, Pb, Ag, Pt, Au als negative Polplatte, so werden diese unter H_2S-Entw. zu Metall reduziert. SKEY (*Chem. N.* **23**, (1871) 291; *J. B.* **1871**, 123). — Bei Anwendung von Metallsulfiden als Anode in saurer Lsg. wird das Metall gel.; der S bleibt bei kleinen Stromdichten ungelöst zurück, wird bei großen Stromdichten zu H_2SO_4 oxydiert. In alkal. Lsg. wird Metall in Hydroxyd verwandelt und S bis zu H_2SO_4 oxydiert. Dient ein Metallsulfid als Kathode, so entsteht in saurer Lsg. H_2S, Metall bleibt zurück; doch tritt meistens Zerbröckeln der Erze ein. In alkal. Lsg. geht S als Ion in Lsg. und bildet Alkalisulfid; der metallische Bestandteil bleibt als Schlamm zurück. BERNFELD (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 46; *C.-B.* **1898**,

1, 547). S. a. SMITH (*Franklin Inst. Proc.* 2, 53; *Ber.* **22**, (1889) 1019; **23**, (1890) 2276).

c) *Verhalten beim Erhitzen unter Luftabschluss.* — Die Sulfide flüchtiger Elemente (As, Hg) sind unzers. sublimierbar. Von den Sulfiden nicht flüchtiger Elemente verlieren einige den S in höherer Temp. (Sulfide der Edelmetalle), andere geben ihn selbst in der stärksten Hitze gar nicht ab (Sulfide der unedlen Metalle) oder, wenn sie mehr als ein Atom S enthalten, nur zum Teil (Sulfide von Fe, Sn usw.). — Der S verbrennt hierbei zu SO_2; in geringen Mengen bildet sich auch SO_3. LUNGE (*Chem. Ztg.* **1883**, 29; *Ber.* **16**, (1883) 386); SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend.* **99**, (1884) 917; *J. B.* **1884**, 342).

d) *Verhalten gegen Sauerstoff, Ozon; beim Erhitzen an der Luft; Phosphorescenz.* — Trockener O wirkt bei gewöhnlicher Temp. nicht auf die Sulfide ein; feuchter O verwandelt mehrere (z. B. FeS) langsam in Sulfate. — Werden frisch gefälltes MnS, FeS und NiS stark zusammengepreßt und nachher wieder zerrieben, so tritt unter Wärmeentw. Oxydation ein; CoS, CuS, ZnS oxydieren sich langsamer und ohne Wärmeentw. DE CLERMONT u. GUIOT (*Compt. rend.* **84**, (1877) 714; **85**, (1877) 73; *Ber.* **10**, (1877) 899; *J. B.* **1877**, 259). — Bei Einw. von Ozon geben die Sulfide der Alkalien und Erdalkalien, ebenso diejenigen von Cu, Sb, Zn, Cd Sulfate; NiS und CoS geben zuerst Sulfate, dann H_2SO_4 und Peroxyd; Goldsulfid gibt metallisches Au und H_2SO_4; die Sulfide von Pt, Ag, Bi bilden gleichfalls freie H_2SO_4; HgS wird nur langsam angegriffen. MnS, PbS und PdS werden ganz in Superoxyd und freie H_2SO_4 verwandelt. MAILFERT (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1186; *J. B.* **1882**, 225). — In der Hitze der Luft oder dem O ausgesetzt geben die Sulfide entweder SO_2 und Metall (Sulfide der Edelmetalle); oder SO_2 und Metalloxyd (Sb_2S_3,Bi_2S_3,SnS_2; auch FeS bei zu großer Hitze); oder Sulfat (Alkalisulfide und bei sehr schwacher Glühhitze FeS und CuS); PbS reagiert sowohl nach $PbS + 3O = PbO + SO_2$, als auch nach $PbS + 4O = PbSO_4$. — In einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt, geben sie SO_2.

Abröstung von Sulfiden s. HOLLWAY (*Polyt. J.* **232**, (1879) 433; *J. B.* **1879**, 1105); MACKENZIE (*Engl. Pat.* 4418, (1881); *Ber.* **15**, (1882) 2637); BRAUNWELL (*Engl. Pat.* 2748, (1882); *Ber.* **16**, (1883) 1397); HÖPFNER (*D. R.-P.* 86543; *J. B.* **1896**, 364); HÄUSSERMANN (*Polyt. J.* **317**, (1902) 74; *C.-B.* **1902**, 2, 175); THE INTRACTABLE ORE TREATMENT COMPANY (*D. R.-P.* 132138 (1899)); PAPE u. WITTER (*D. R.-P.* 132409 (1902)).

Alle bei starkem Erhitzen an der Luft mit blauer Schwefelflamme verbrennenden Schwefelverbb., insbesondere Zinnober, gefälltes oder natürliches Sulfid von Sb und As, Mussivgold erzeugen bei etwas niedrigerer Temp. eine weißliche Phosphoreszenzflamme. HEUMANN (*Ber.* **16**, (1883) 139). — Die Sulfide der alkalischen Erden phosphoreszieren, wenn sie nur wenige Augenblicke vom Sonnen- oder Tageslicht beschienen sind, stunden- und tagelang mit sanftem, farbigen Lichte, dessen Farbe von dem Darstellungsverfahren und geringen fremden Beimengungen abhängt („Leuchtsteine"). Zerreibt man phosphoreszierende Sulfide, so verlieren sie zum größten Teil ihre Leuchtfähigkeit, indem gleichzeitig eine veränderte Körperfarbe auftritt, die zu dem vorher ausgestrahlten Phosphoreszenzlicht komplementär zu sein scheint. Durch Erhitzen auf die Darstellungstemp. kann Leuchtvermögen wie ursprüngliche Körperfarbe wieder hergestellt werden. WAENTIG (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 499; *C.-B.* **1903**, 2, 543; *J. B.* **1903**, 115). S. a. KLATT u. LENARD (*Ann.* (*Wied.*) **38**, (1889) 90; *J. B.* **1889**, 321). u. VANINO („*Die künstlichen Leuchtsteine*". *Heidelberg*, C. Winter.)

e) *Verhalten gegen Jod, Brom, Chlor, Fluor.* — J, Br, Cl, letzteres oft schon bei gewöhnlicher Temp., erzeugen mit vielen Metallsulfiden Metalljodid, -bromid oder -chlorid und Jod-, Brom- oder Chlorschwefel. In wss. Lsg. zersetzen sie ebenfalls die meisten Metallsulfide; Cl bildet dabei mit dem S und W. HCl und H_2SO_4. — Auch die unl. Metallsulfide werden durch

Jodlsg. zersetzt. FILHOL u. MELLIER (*Compt. rend.* **67**, (1868) 1199). — Die Sulfide von Zn, Mn, Cd, Fe, Ni, Co, Sn, Sb, As, Bi, Pb, Hg, Ag, Pt geben beim Erhitzen mit trockenem J unter Abscheidung von S Metalljodid. Bei der Einw. von trockenem oder in W. oder A. gel. J auf in W. suspendierte Metallsulfide, oder Einw. von trockenem Metallsulfid auf eine Lsg. von J in Ae. oder Chlf. bildet sich außerdem noch etwas Sulfat. Dies ist nicht der Fall bei der Einw. von J in CS_2. FILHOL u. MELLIER (*Ann. Chim. Phys.* [4] **22**, (1871) 58; *J. B.* **1871**, 212). — J reagiert mit Na_2S nach: $Na_2S + J = NaS + NaJ$; $2NaS = Na_2S_2$, SPRING (*Ber.* **7**, (1874) 1157); nach: $Na_2S + 2J = 2NaJ + S$; $Na_2S + S = Na_2S_2$. OTTO u. TRÖGER (*Ber.* **24**, (1891) 1132). — Mit Fl findet meist schon in der Kälte, jedenfalls beim Erwärmen heftige Zers. statt. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 224; *J. B.* **1891**, 400).

f) *Nitrate, Chlorate, Bromate, Jodate* oxydieren beim Erhitzen zu H_2SO_4, meistens unter sehr heftiger Verpuffung. — Aehnlich wirken HClO und ihre Salze. — Beim Schmelzen mit Soda und Salpeter entsteht Alkalisulfat unter Bildung von freiem Metall (z. B. Ag) oder Oxyd (z. B. Fe, Zn) oder einem Alkalisalz einer Metallsäure (z. B. As, Mn).

g) *Verhalten gegen Säuren.* — Wss. Säuren auch verd. HNO_3, zersetzen viele Metallsulfide in H_2S und Salz. Von den in W. unl. Sulfiden werden FeS, MnS und ZnS durch verd. HCl unter Entw. von H_2S zersetzt; andere (wie Sb_2S_3, Sb_2S_5, Bi_2S_3, SnS, SnS_2, PbS, NiS, CoS, CdS) erfordern konz., eventuell warme HCl; die übrigen sind in konz. HCl unl., lösen sich aber alle in Königswasser unter Abscheidung von S. — Viele für sich durch Säuren nicht zersetzbare Metallsulfide entwickeln bei Ggw. eines in der Säure lösl. Metalles H_2S, indem H in statu nascendi das Sulfid angreift. So liefern manche schwer zersetzbare Sorten FeS, ebenso Bleiglanz, Kupferkies, Pyrite, sofort H_2S, wenn sie auf fl. Zinkamalgam liegend mit der Säure in Berührung treten, CASAMAJOR (*Chem. N.* **44**, (1881) 44; *Ber.* **14**, (1881) 2303); andere Sulfide, wie Realgar, Auripigment, Molybdänglanz, werden auch so nicht durch HCl zersetzt. v. KOBELL (*J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 146; *J. B.* **1857**, 122). — FeS gibt mit roher HCl (spez. Gew. 1.157) keine H_2S-Entw.; am geeignetsten ist HCl vom spez. Gew. 1.15. SARTORIUS (*Apoth. Ztg.* **19**, 14; *C.-B.* **1904**, 1, 246). — Konzentriertere HNO_3 oxydiert, namentlich in der Wärme, den in statu nascendi befindlichen H_2S zu S; noch konzentriertere Säure (rauchende Salpetersäure) oxydiert den S zu H_2SO_4, die ihrerseits mit dem entstandenen Nitrat Sulfat bildet. Die Sulfide derjenigen Metalle, von welchen keine Sauerstoffsalze existieren oder deren Sauerstoffsalze durch W. zersetzt werden (As, Sb, Sn) oxydiert konz. HNO_3 zu Sauerstoffverbindungen dieser Metalle und H_2SO_4: $3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$. — Gasförmige HCl erzeugt mit den meisten Metallsulfiden, zum Teil erst in der Hitze, H_2S und Metallchlorid. — Bei Abwesenheit von W. findet durch gasförmige HCl oder CH_3COOH vollkommene Zers. statt. BERTHELOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1179). As_2S_3, Sb_2S_3 und SnS_2 sind mit HCl- und HBr-Dämpfen schon bei mäßiger Wärme flüchtig; SnS wird in der Kälte ohne Verflüchtigung in $SnCl_2$ übergeführt, das in der Wärme flüchtig ist. KELLEY u. SMITH (*Americ.-Chem. J.* **18**, (1896) 1096; *J. B.* **1896**, 365). — Wasserfreie H_2SO_4 zers. K_2S, PbS, Sb_2S_3 unter B. von Sulfaten und SO_2 oder blauer Schwefellsg. — Beim Sieden der Sulfide mit starker H_2SO_4 werden diese in Sulfate umgewandelt. DEWEY (*J. Americ. Chem. Soc.* **18**, (1895) 643; *Americ. P.* 561544; *C.-B.* **1896**, 2, 519). S. a. PICKERING (*J. Chem. Soc.* (*London*) **33**, (1878) 112; *J. B.* **1878**, 287). — In wss. SO_2 werden CuS, Ag_2S, Au_2S, PtS_2, HgS nicht verändert; MnS, FeS, ZnS sind darin ll.; CoS, NiS, CdS, Bi_2S_3, SnS_2, As_2S_3, Sb_2S_3 w. l. Wenn das zunächst gebildete Sulfit in W. oder SO_2 l. ist, entstehen Thiosultat, H_2S und S nach $MS + SO_2 + H_2O =$

$MSO_3 + H_2S$; $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$; $3S + MSO_3 = MS_2O_3 + 2S$. Ist das gebildete Sulfid dagegen w. l. oder unl. ($PbSO_3$), so entsteht nur wenig Thiosulfat, aber viel Sulfit und Schwefel. Läßt man zu in W. suspendiertem MnS tropfenweise SO_2 laufen, so daß dieses nicht im Ueberschuß vorhanden ist, verläuft die Rk. nur nach $MnS + SO_2 + H_2O = MnSO_3 + H_2S$. Guerout (*Compt. rend.* **75**, (1872) 1276; *J. B.* **1872**, 176).

Aufschließung von Sulfiden durch HNO_3 und HCl s. Lunge (*Chem. Ind.* **1882**, 77; *Ber.* **15**, (1882) 1091); durch H_2SO_4 s. Divers und Shimidzu (*Chem. N.* **51**, (1885) 193; *Ber.* **18**, (1885) R. 343); durch HNO_3-Dämpfe, durch mit Br beladenen Luftstrom, durch O-Strom s. Jannasch (*J. prakt. Chem.* [2] **40** (1889) 230, 233, 237; *Ber.* **22** (1889) R. 820); auf trocknem Wege durch Na_2CO_3 und KNO_3 s. Fresenius (*Ber.* **13** (1880) 441); Lunge (*Ber.* **13** (1880) 2242).

h) *Verhalten gegen PCl_5.* — Zersetzt sich mit Metallsulfiden meist leicht, zum Teil unter Feuererscheinung, zu Metallchlorid und $PSCl_3$ nach $PbS + PCl_5 = PbCl_2 + PSCl_3$. Weber (*Berl. Akad. Ber.* **1859**, 325; *J. B.* **1859**, 80).

i) *Verhalten gegen C,CO.* — Kohle entzieht bei heftigem Glühen einigen Sulfiden allen oder einen Teil ihres S unter B. von CS_2. Sulfide, die beim Erhitzen im geschlossenen Raum S verlieren, geben auch beim Glühen in CO-Gas dieselbe Quantität S ab; nur Ag_2S wird unter B. von COS zu Ag reduziert. Reichel (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, (1875) 82; *J. B.* **1875**, 190). — Beim *Erhitzen im elektrischen Ofen* mit Kohle wird CuS durch starken Strom zu Cu_2S und weiter zu Metall reduziert; ebenso Ag_2S, das nur ganz geringe Spuren S zurückhält; NiS wird bei geringer Stromstärke zu Ni_2S reduziert, bei stärkerer Stromstärke bleiben nur unbedeutende Mengen S zurück; CoS wird nur bei starker Stromstärke fast vollständig zu Co reduziert; SnS_2 wird dissoziert; SnS ist auch bei starkem Strom stabil; Sulfide von Fe und Cr werden völlig entschwefelt, unter bestimmten Bedingungen gibt Cr_2S_3 auch CrS; MnS wird kristallinisch und bildet Würfel oder Oktaeder; die Sulfide von Sb, Bi, Pb und Tl werden beim Erhitzen mit oder ohne Kohle völlig entschwefelt. Mourlot (*Compt. rend.* **124**, (1897) 768; *J. B.* **1897**, 509; *Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 510; *C.-B.* **1899**, 2, 514).

k) *Verhalten gegen Alkalien.* — Zersetzen auf trockenem und nassem Wege viele schwere Metallsulfide zu Alkalisulfid und Metalloxyd, die dann oft weitere Verbb. eingehen.

l) *Mit einem Alkalisulfide oder mit einem Gemisch von Schwefel und Alkalikarbonat oder auch mit wasserfreiem Natriumhyposulfit* geschmolzen, geben die Sulfide der Metalle der Arsengruppe in W. l. Alkali-Sulfosalze; die anderen Sulfide werden nicht verändert.

m) *Beim Glühen mit Metalloxyden* (z. B. PbO) *und Metallsalzen* wird der S und meistens auch das Metall der Sulfide oxydiert. — Durch Glühen mit Al_2O_3 und Zers. der gebildeten Aluminate mit CO_2 werden die Alkalisulfide in Karbonate umgewandelt. Siermann (*Chem. Ind.* **1878**, 319; *J. B.* **1878**, 1131).

n) *Rk. mit verschiedenen Metallsalzen.* — Wss. $KMnO_4$ oxydiert bei Ggw. von Alkalikarbonat die Metallsulfide zu Metalloxyd und H_2SO_4. Péan de Saint-Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 374; *J. B.* **1858**, 583). — Beim Zusammenreiben mit $KHSO_4$ geben Bleiglanz, Albandin (MnS), schwächer Zinkblende, Greenockit (CdS) und je nach dem Fundorte Millerit (NiS) H_2S-Entw. Jannettaz (*Compt. rend.* **77**, (1873) 838; **78**, (1874) 852; *Americ. Chemist.* **4**, (1873) 450; *Polyt. J.* **210**, (1873) 188; *J. B.* **1873**, 940; **1874**, 996). — Eine Reihe natürlicher Sulfide wie Pyrit, Kupferglanz, Zinkblende, Spießglanz, Zinnober und selbst Na_2S vermögen Au, Ag und Hg aus ihren Lsgg. als Metall abzuscheiden unter gleichzeitiger Fällung von S nach $3PbS + 2AuCl_3 = 3PbCl_2 + 2Au + 3S$. Meunier (*Ber.* **10**, (1879) 896). — Ag_2S und Au_2S sind in KCN bei gewöhnlicher Temp. l. Skey (*Chem. N.* **36**, (1877) 36; *J. B.* **1877**, 303). — Zwischen Ammonsalzen einerseits und den Sulfiden von Sb und den Metallen der $(NH_4)_2S$-Gruppe anderseits tritt Zers. ein, indem $(NH_4)_2S$ und das betreffende l. Metallsalz gebildet werden. de Clermont (*Compt. rend.* **88**, (1879) 972; *J. B.* **1879**, 1052). — Manche Metallsulfide verbinden sich mit Metallchloriden oder -jodiden.

o) *Verhalten gegen Wasserstoff.* — H zers. in der Glühhitze die Sulfide von Sb, Bi, Sn, Cu, Ag und Hg in H_2S und Metall. ROSE (*Pogg. Ann.* **4**, (1825) 109). S. a. PÉLABON (*Ann. Chim. Phys.* [7] **25**, (1902) 365; *C.-B.* **1898**, 2, 329; **1899**, 1, 1235; **1900**, 1, 710, 949, 1010; **1900**, 2, 13, 709, 1228; **1901**, 1, 363, 608, 927; **1901**, 2, 844; **1902**, 1, 741). — Mit Na_2CO_3 auf der Kohle geschmolzen, liefern sie eine M., welche beim Befeuchten Ag, auf das sie gelegt ist, schwärzt und mit Säuren H_2S entwickelt.

p) *Verhalten gegen geschmolzenen Schwefel.* — Gemischt mit Metallsulfiden gibt S nach dem Erkalten eine M. von ausgezeichneter Härte und metallischem Glanz, der vielseitigsten Anwendung fähig; spez. Gew. 3.4 bis 3.7; Schmp. = 160°. SPENCE (*E. P.* **2706**, (1879); *Polyt. J.* **236**, (1880) 501; *Ber.* **13**, (1880) 1250). — Darst. des „Spence-Metalls" durch Einrühren von 2 T. feingepulvertem Schwefelkies in eine Schmelze von 1 T. Schwefel. GLASENAPP (*Polyt. J.* **240**, (1881) 79; *J. B.* **1881**, 1263). Das Spence-Metall wird nur in gepulvertem Zustande von HCl und von HNO_3 bei gewöhnlicher Temp. angegriffen. GRANVILLE COLE (*Chem. N.* **41**, (1880) 87; *J. B.* **1880**, 1283). — PAYNE (*Chem. N.* **41**, (1880) 158) hat bei einer Komposition von S und Sb_2S_3 nicht die chemische Bindung des S und die übrigen Eigenschaften des Spence-Metalles nachweisen können. — Natürliche Sulfide und reiner S geben beim Behandeln mit Ae. oder PAe. Kristalle von Polysulfiden von Kohlenwasserstoffen. BERTHELOT (*Compt. rend.* **88**, (1879) 890; *J. B.* **1879**, 1105). —

II. *Verbindungen der normalen Sulfide mit Wasser.* a) *Wässrige Sulfide der Alkalien, einschliesslich $(NH_4)_2S$, und der alkal. Erden.* — Man erhält sie 1. durch Zusammenbringen der Sulfide mit W.; — 2. indem man H_2S durch die in W. gel. oder verteilte Basis leitet. Sättigt man die Fl. mit H_2S, so erhält man Hydrosulfid, $KOH + H_2S = KSH + H_2O$; diese Verb. wird durch Hinzufügen von ebensoviel Basis, wie man angewandt hatte, in wss. K_2S übergeführt.

Die Existenz von wss. BaS, SrS und CaS ist zweifelhaft. H. ROSE. — Die wss. Sulfidlsg. ist entweder als wss. Sulfid oder vielleicht auch als ein Gemisch von freiem Hydroxyd und Hydrosulfid zu betrachten. Durch viel W. werden die Sulfide der Alkalien und alkal. Erden vollständig in H_2S und Hydroxyd zers. Sehr verd. Lsgg. geben mit Nitroprussidnatrium nicht mehr die den l. Sulfiden zukommende purpurrote Färbung und verlieren beim Durchleiten von H oder im luftleeren Raum die Gesamtmenge des Schwefelwasserstoffs. BÉCHAMP (*Compt. rend.* **67**, (1868) 825; *Ann. Chim. Phys.* [4] **16** (1869) 202; *J. B.* **1868**, 158). — Dagegen sind nach FILHOL (*Ann. Chim. Phys.* [4] 28, (1873) 529; *J. B.* **1873**, 243) die Sulfide und Hydrosulfide auch in sehr verd. Lsg. nicht in H_2S und Hydroxyd gespalten, sondern beständig, denn während eine wss. Lsg. von H_2S durch den O der Luft oxydiert wird unter S-Ausscheidung, aber ohne B. von H_2SO_4, findet nach Zusatz von soviel NaOH, als zur B. von NaSH erforderlich ist, viel langsamere Oxydation statt; es bildet sich Polysulfid, dann S, dann Na_2SO_4. Bei zur B. von Na_2S genügendem Zusatz von NaOH bildet sich bei gewöhnlicher Temp. und nicht zu großer Wasseroberfläche nur Na_2SO_4. Setzt man ferner zu einer Lsg. von Na_2S W., das O und CO_2 gel. enthält, entsteht Polysulfid; ebenso entsteht, wenn man die Hälfte des J, das vollständige Zers. bewirken würde, hinzusetzt, nur Polysulfid. As_2O_3 wird nicht von Na_2S oder NaSH, wohl aber von H_2S gefällt. Eine Lsg. von H_2S wird durch Einleiten eines reinen H-Stromes viel schneller als eine Lsg. von Na_2S oder NaSH entschwefelt. — THOMSON (*J. B.* **1870**, 120; **1872**, 233) und ebenso BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, (1871) 1054; *J. B.* **1871**, 97; *Compt. rend.* **78**, (1874) 1179) folgern aus thermochemischen Untersuchungen, daß die Sulfide der Alkalien und alkal. Erden in wss. Lsg. in Hydrosulfide und freies Hydroxyd gespalten sind. Nach KOLBE (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 412; *J. B.* **1871**, 209) findet dieser Zerfall nur in äußerst verd. Lsg. statt, da sich aus nicht zu verd. wss. Alkalisulfidlsg. und ätherschwefelsaurem Salz $(C_2H_5)_2S$ bildet. — Die B. von $(C_2H_5)_2S$ kann auch so entstehen, daß sich zunächst C_2H_5SH bildet, und dieses mit Alkalihydroxyd C_2H_5SK gibt, welches leicht auf ätherschwefelsaure Salze unter B. von $(C_2H_5)_2S$ einwirkt. CLAËSSON (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 218; *J. B.* **1877**, 239). Die reziproke Affinität von H_2S und

H_2O geht aus den Versuchen von Schöne (*J. B.* **1867**, 187) hervor, nach denen eine Lsg. von KSH beim Kochen die Hälfte H_2S verliert und KOH bildet; dasselbe ist nach Claësson bei Anwendung von KSH-freiem K_2S der Fall.

Bei Behandlung gelöster Alkalisulfide mit H_2SO_4, HCl oder CH_3COOH wird Wärme entwickelt, die gleich ist der Differenz der Neutralisationswärmen der beiden Säuren durch das entsprechende Alkali; folglich sind die Alkalisulfide in wss. Lsg. gespalten in Hydrosulfid und Hydroxyd. Die Wrkg. einer starken Säure besteht zunächst in Vereinigung mit dem freien Alkali, dann in Zers. des Sulfhydrates. Mit schwachen Säuren (HCN, CO_2) tritt in wss. Lsg. eine Teilung der Base zwischen H_2S und der Säure ein. Berthelot. —

Die Lsg. in W. reagiert stark alkalisch, wirkt ätzend, schmeckt scharf und bitter, riecht nach H_2S, indem dieser durch das CO_2 der Luft langsam ausgetrieben wird. — Die wss. Lsg. der Neutralsalze R_2S ist zunächst in Metall- und Schwefelionen zerfallen: $R_2S \rightleftarrows \overset{+}{R} + \overset{+}{R} + \overset{--}{S}$, aber unter dem Einfluß des Wassers geht das zweiwertige Schwefelion über in das einwertige $\overline{HS}$-Ion; $\overset{++}{R_2}\overset{--}{S} + \overset{+}{H}\overline{OH} \rightleftarrows \overset{+}{R}\overline{SH} + \overset{+}{R}\overline{OH}$; doch sind daneben eine gewisse Zahl von zweiwertigen $\overline{\overline{S}}$-Ionen vorhanden, und zwar in konz. Lsgg. mehr als in verdünnten.

In der Hitze verflüchtigt sich $(NH_4)_2S$, die übrigen hinterlassen beim Abdampfen der wss. Lsg. unter Luftabschluß Monosulfid.

An der Luft verwandeln sich die gel. Verbb. allmählich durch Oxydation zuerst, unter gelber Färbung, in Polysulfid und Hydroxyd ($5K_2S + 4O + 4H_2O = K_2S_5 + 8KOH$); dieses geht durch weitere Oxydation in Thiosulfat, dann in Sulfat über. $K_2S_5 + 8KOH + 16O = 5K_2SO_4 + 4H_2O$. Das Thiosulfat bildet sich schnell beim Kochen der Lsg. an der Luft, vorzüglich bei Ggw. von Alkalikarbonat. Daher findet sich in eingekochten mineralischen Schwefelwässern Alkalithiosulfat. Fuchs (*Kastn. Arch.* **7**, 101); L. A. Buchner (*Repert.* **61**, 19). — Lufthaltiges W. wirkt vermöge des absorbierten O auf dieselbe Weise, jedoch in der Kälte langsam. Löst man Na_2S in lufthaltigem W., und filtriert nach $^1/_2$ Stunde durch Bleizucker, so entwickelt die Fl. beim Kochen ein Gasgemenge, das noch 26.6 % O enthält; fällt man erst nach 4 Stunden, so hält das hierauf durch Kochen entwickelte Gasgemenge noch 6 % O; hat das lufthaltige W. die Temp. von 87.5°, und fällt man nach $^1/_2$ Stunde, so hält das Gasgemenge bloß 4.8 % Sauerstoffgas. Anglada (*Ann. Chim. Phys.* **20**, (1822) 260). — Bei der Oxydation l. Sulfide an der Luft ist es der H oder der basische Bestandteil, welcher oxydiert wird, nicht der Schwefel. Divers (*Americ. Chem. Soc.* **47**, (1885) 212). —

Beim Kochen der wss. Sulfidlösungen bilden sich unter H_2S-Entwicklung Hydroxyd und Thiosulfat. de Clermont u. Frommel (*Compt. rend.* **86**, (1878) 828; *J. B.* **1878**, 1051; *Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, (1879) 189; *J. B.* **1879**, 181). — Ein Schwefelwasser, das bei 75° keine Rkk. mit Nitroprussidnatrium gab, färbte sich beim Abkühlen auf gewöhnliche Temp. blau. Filhol (*Compt. rend.* **66**, (1868) 1155). —

Ihre wss. Lsg. mit S gekocht nimmt noch 4 Atome S auf und wird zu einer Lsg. von Pentasulfid. $K_2S + 4S = K_2S_5$. Zugleich entwickelt sich H_2S. Colson (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **34**, (1880) 66; *Ber.* **13**, (1880) 1859). — S. a. S. 417 bei Alkalipolysulfiden. — Beim Kochen mit S bilden sich Polysulfid, etwas Thiosulfat und H_2S, also ist das Sulfid in Hydroxyd und Hydrosulfid hydrolysiert. Bloxam (*C.-B.* **1899**, 2, 173). Bei Einw. von S auf sehr verd. Na_2S-Lsg. entsteht nur Polysulfid und äußerst wenig $Na_2S_2O_3$. Daher muß sich das durch viel W. möglicherweise in NaSH und NaOH zers. Na_2S bei Ggw. von S zurückbilden. Filhol (*Compt. rend.* **93**, (1881) 590; *Ber.* **14**, (1881) 2681). —

Kleine Mengen SO_2 erzeugen unter Fällung von S ein Gemisch von Alkalithiosulfat und -hydrosulfid; größere Mengen nur das erste. —

MnO_2 wirkt vermöge seines O ähnlich. Nach Donath und Müller (*Ber. d. österr. Ges. zur Förderung der chem. Ind.* **9**, 129; *Polyt. J.* **267** (1888) 143) reagieren Sulfide in wss. Lsg. beim Kochen mit MnO_2 nach $2CaS + 8MnO_2 + H_2O = CaS_2O_3 + Ca(OH)_2 + 4Mn_2O_3$. — $KMnO_4$ oxydiert in der Kälte unvollständig, in der Hitze vollständig zu H_2SO_4, S und $H_2S_3O_6$. Hönig u. Zatzek (*Monatsh. Chem.* **4**, (1883) 738; *Ber.* **16**, (1883) 2661). — Ein Gemenge von Alkalisulfid und -nitrit wird durch $FeSO_4$

in Nitrosulfide der ersten Reihe übergeführt: $19FeSO_4 + 14NaNO_2 + 13K_2S = Fe_8(NO)_{14}S_6K_2 + 12K_2SO_4 + 7Na_2SO_4 + 3Fe_2O_3 + 5FeO + 7S$. Diese gehen durch Behandeln mit verd. KOH auf dem Wasserbade in Nitrosulfide der zweiten Reihe ($Fe_2(NO)_4S_2K_2$) über. —

H_2O_2 oxydiert zu Thiosulfaten, dann zu Sulfaten: $2Na_2S + 4H_2O_2 = Na_2S_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O$; $Na_2S_2O_3 + 2NaOH + 4H_2O_2 = 2Na_2SO_4 + 5H_2O$. CLASSEN u. BAUER (*Ber.* **16**, (1883) 1061).

Wenig Cl erzeugt Chlorid und Polysulfid, $5K_2S + 8Cl = 8KCl + K_2S_5$; überschüssiges Cl erzeugt durch Zers. des W., dessen H es aufnimmt, bei KOH und NaOH Chlorid und saures Sulfat; $K_2S + 4H_2O + 8Cl = KHSO_4 + KCl + 7HCl$. Auch durch Br werden wss. Sulfidlösungen in Sulfate übergeführt. —

Säuren, wofern sie nicht durch Oxydation eine andere Zers. bewirken, auch die schwächsten wie CO_2, verwandeln, in geringer Menge zugefügt, die l. Sulfide in Hydrosulfide und treiben bei größerer Menge aus diesen H_2S völlig aus. — Wechselseitige Beziehung zwischen CO_2 und H_2S s. S. 416. —

Durch Elektrolyse von Alkalisulfiden entsteht in verd. Lsg. Thiosulfat und Sulfat, in konz. Lsg. an der Anode S, der weiter Polysulfid und Sulfid bildet, an der Kathode freies Alkali und Wasserstoff. BROCHET und RANSON (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1134; *C.-B.* **1903**, 1, 1392). Die Sulfide der alkal. Erden bilden bei der Elektrolyse in verd. Lsg. Schwefel, Sulfit, Thiosulfat und Sulfat, in konz. Lsg. an der Anode Schwefel, (bzw. Polysulfid und Sulfid), an der Kathode Hydroxyd und Wasserstoff. BROCHET und RANSON (*Compt. rend.* **126**, (1903) 1195; *C.-B.* **1903**, 2, 14).

b) *Verbindungen der normalen schweren Metallsulfide mit Wasser.* — Fällt man die Salze von MnO, ZnO, SnO, SnO_2, FeO, CoO, NiO durch wss. Alkalisulfid oder -hydrosulfid, so fällt (im letzten Falle unter H_2S-Entw.) nicht wasserfreies, sondern wasserhaltiges Metallsulfid. — Die Ndd. besitzen oft eine von der des wasserfreien Sulfides sehr verschiedene Farbe. MnS ist dunkelgrün; MnS,H_2O ist fleischrot. Vgl. jedoch bei Mangan. Sie sind geruch- und geschmacklos. — Die zunächst in Berührung mit W. gebildeten Hydrate dissoziieren sich dann unter Abgabe von H_2S, so daß das W. chemisch mitwirkt (s. S. 409), DE CLERMONT u. FROMMEL (*Compt. rend.* **87**, (1878) 330; *J. B.* **1878**, 125). — Bei Luftabschluß erhitzt geben sie W. ab und gehen in wasserfreies Sulfid über. — An der Luft bei gewöhnlicher Temp. oxydieren sich mehrere, wie wasserhaltiges FeS, teils zu Metalloxyd und S, teils zu Sulfat. Mit stärkeren Säuren entwickeln sie, mit Ausnahme von wasserhaltigem SnS_2, Schwefelwasserstoff. — In W. sind sie unl.

VI, 2, B. *Saure Sulfide, Hydrosulfide, Sulfhydrate* (BERZELIUS), *Sulfhydrüre*, (H. ROSE). — I. *Hydrosulfide der Alkalien, einschliesslich NH_4SH, und der alkal. Erden, einschliesslich $Mg(SH)_2$.* — Man erhält sie in wss. Lsg. a) durch Lösen des Sulfides in viel W. — b) durch Sättigung der in W. gel. oder verteilten Basis durch H_2S (s. S. 413). — Sie sind farblos und größtenteils kristallisierbar; — bei Ggw. von W. nicht vollständig, aber in hohem Maße beständig. BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, (1871) 1054). — Beim Erhitzen unter Luftabschluß verflüchtigt sich NH_4HS als $(NH_4)_2S$; die übrigen hinterlassen wasserfreies Sulfid (Alkalien) oder unter H_2S-Entw. Metalloxyd (MgO). In W. gel. verwandeln sie sich beim Kochen mit S in Polysulfid unter Entw. der Hälfte ihres Schwefels als H_2S. S. BLOXAM (*C.-B.* **1899**, 2, 173). Eine verd. Lsg. von NaSH liefert beim Erhitzen mit S im geschlossenen Gefäß bei völligem Luftabschluß kein Polysulfid; ebenso verhalten sich die natürlichen Schwefelwässer. FILHOL (*Compt. rend.* **93**, (1881) 590; *Ber.* **14**, (1881) 2681). — Auch bei der Fällung mit neutralem $MnSO_4$, $FeSO_4$ oder $ZnSO_4$ entwickeln sie die Hälfte ihres Schwefels als H_2S. Hierdurch unterscheiden sie sich von den Monosulfiden, welche die genannten Sulfate, wenn sie keine überschüssige Säure enthalten, fällen, ohne einen Geruch nach H_2S zu entwickeln. — Im Gegen-

satz zu Sulfiden und Polysulfiden geben Hydrosulfide mit $FeCl_3$ und NH_3 charakteristische Färbungen, die Hydrosulfide der Alkalien und alkal. Erden grüne, die Alkylhydrosulfide dunkel rotbraune Färbung. Claësson (*Ber.* **14**, (1881) 411). — Alle Säuren treiben aus ihnen H_2S aus. — Zwischen CO_2 und H_2S findet reziproke Affinität statt. Leitet man CO_2 durch eine Alkalihydrosulfidlösung, so wird unter B. von Alkalikarbonat allmählich aller H_2S ausgetrieben. Aus Calciumhydrosulfid fällt CO_2 unter H_2S-Entw. zuerst $CaCO_3$, das sich dann als $Ca(HCO_3)_2$ löst. L. A. Buchner. — Leitet man umgekehrt H_2S durch in W. gel. oder verteilte Karbonate oder Bikarbonate von NH_3, K, Na, Ba, Sr, Ca oder Mg, so entsteht zuerst Hydrosulfid neben Alkalibikarbonat, aber dieses verschwindet bei sehr langsamem Durchleiten völlig; doch bedarf es größerer Mengen H_2S, um ein Karbonat völlig zu zersetzen, als umgekehrt. In beiden Fällen ist ein großer Ueberschuß des zersetzenden Gases erforderlich. — Berthelot (*Compt. rend.* **87**, (1878) 671; *J. B.* **1878**, 114) folgert aus thermochemischen Daten, daß H_2S in Ggw. eines Ueberschusses von $KHCO_3$ sich fast vollständig sättigt; bei gleichen Aequivalenten nimmt H_2S ungefähr $^7/_8$ der Base in Beschlag. — Bringt man eine wss. Lsg. von 1 Mol. $Ba(OH)_2$ oder $Ca(OH)_2$ mit einem Gemenge von 1 Mol. CO_2 und 1 Mol. H_2S zusammen, so fällt $BaCO_3$ oder $CaCO_3$ nieder, und das W. hält $Ba(HCO_3)_2$ oder $Ca(HCO_3)_2$ und $Ba(SH)_2$ oder $Ca(SH)_2$ gelöst. Je mehr das eine der beiden Gase vorwaltet, desto mehr entsteht von dessen Salz. — Hiernach ist anzunehmen, daß solche Schwefelwässer, welche ein Alkalikarbonat mit überschüssiger CO_2 enthalten, nicht allen H_2S in freiem Zustande, sondern einen kleinen Teil als Hydrosulfid enthalten. Fuchs (*Kastn. Arch.* **7**, 101); O. Henry (*J. Chim. méd.* **1**, 257 u. 320); Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* **30**, (1825) 291; *N. Tr.* **12**, 2, 260); L. A. Buchner (*Repert.* **61**, 19). — Bei hinlänglicher Verdünnung ist dagegen nur freier H_2S vorhanden; vgl. S. 413. — Vauquelin's (*J. Pharm.* **11**, 124) u. O. Henry's Angaben, daß $Ca(HCO_3)_2$ oder $Ba(HCO_3)_2$ nicht durch H_2S zers. werde, ist durch L. A. Buchner widerlegt: die Zers. erfolgt allerdings sehr langsam. — Auch $MgCO_3$ wird durch Einleiten von H_2S in W. gelöst. Béchamp. — Bei Einw. von H_2S auf die unl. Karbonate von Ba, Sr, Ca, Mg, Li und Zn werden etwa 15% in Sulfid verwandelt, wenn die Menge des Wassers gleich ist dem 10 fachen Gewicht des angewandten Karbonates. Mit der Vermehrung des Wassers wird die Zers. immer vollständiger; bei 50 facher Menge W. beträgt sie 51% und bei 100 facher kann nach 30 stündiger Einw. von H_2S die Zers. vollständig zu Ende geführt werden. Naudin u. de Moutholon (*Compt. rend.* **83**, (1876) 58; *J. B.* **1876**, 217). — Das $Mg(SH)_2$ erhält man durch Einleiten von H_2S in eine wss. Suspension von MgO, Divers u. Shimidzu (*J. Chem. Soc.* (*London*) **1884**, 699; *Chem. N.* **50**, (1884) 233; *Ber.* **18**, (1885) R. 19), oder durch Mischen von CaS mit $MgCl_2$ oder $MgSO_4$, Gerhard (*Arch. Pharm.* [3] **23**, (1885) 384; *J. B.* **1885**, 387). S. a. Sisson (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, (1886) 210). —

Nicht nur Karbonate, sondern auch Silikate, Borate, Phosphate der Alkalien werden teilweise durch H_2S zers.; wenigstens geben sie mit demselben auf Zusatz von Nitroprussidnatrium blaue Färbung. Filhol. —

II. *Hydrosulfide der Schwermetalle.* — Fast alle durch H_2S fällbaren Metalle mit Ausnahme von Bi, sind fähig, Hydrosulfide zu bilden, die in einigen Fällen wohldefinierte Verbb. von großer Beständigkeit, wenngleich hohem Molekulargewicht sind. — Man erhält sie in wss. Lsg. beim Auflösen der gefällten Sulfide in H_2S-Wasser oder anderen Medien. — Diese Lsgg. setzen oft nach monatelangem Stehen keinen Nd. ab. Unter dem Einfluß von Säuren erleiden sie Kondensationen unter Austritt von H_2S, wobei Verbb. von sehr hohem Molekulargewicht entstehen. Schließlich gehen sie in Sulfide über, die also in den meisten Fällen Polymere von sehr hohem Molekulargewicht sind. Linder u. Picton (*J. Chem. Soc.* (*London*) **61**, (1892) 114; *C.-B.* **1892**, 1, 371).

Ueber die Konstitution der Sulfide s. S. 428.

VI, 2, C. *Polysulfide, Supersulfide.* I. *Vorkommen.* — Im Mineralwasser von Barège. Nicolas (*J. Pharm. Chim.* [5] **27**, (1893) 128; *J. B.* **1893**, 310).

II. *Bildung und Darstellung.* — 1. *Aus Alkalimetall und Schwefel.* — Beim Eintragen von Na in geschmolzenen S bildet sich scheinbar Na_2S_5, das beim Schmelzen jedoch leicht in Na_2S_4 übergeht. Jones (*J. Chem. Soc.* (*London*) **37**, (1880) 461; *Chem. N.* **41**, (1880) 170; *J. B.* **1880**, 282). — Ist das Alkalimetall in fl. NH_3 gelöst, so bildet Natrium mit überschüssigem Schwefel Na_2S_5, Kalium K_2S_3. Hugot (*Compt. rend.* **129**, (1899) 388). — Beim Zusammenreiben von fein verteiltem Na und NaCl und dann Mengung

mit S entstehen unter heftiger, aber nicht explosionsartiger Rk. Polysulfide und Na_2S. ROSENFELD (*Ber.* **24**, (1891) 1660). — Bei 110° in Toluollsg. und ebenso bei 118° in Naphtalinlsg. entsteht aus Na und S im Verhältnis 2:3 nur die Verb. Na_2S_3, kein Na_2S; daneben etwas Na_2S_4. Bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse bleibt außerdem freies Na oder freier S übrig. LOCKE u. AUSTELL (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 592; *C.-B.* **1898**, 2, 625). — Natriummerkaptid gibt mit S bei 100° Schwefeläthyl und Natriumpolysulfid. BÖTTGER (*Ann.* **223**, (1884) 346). —

2. *Aus Alkalisulfid und S.* — Beim Erhitzen mit überschüssigem S geht K_2S in K_2S_5, BERZELIUS; Na_2S in Na_2S_4, SABATIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 66) über. — Beim Auflösen der berechneten Menge S in alkohol. Na_2S-Lsg. bei höherer Temp. erhält man die wasserhaltigen Polysulfide $Na_2S_2,5H_2O$; $Na_2S_3,3H_2O$; $Na_2S_4,8H_2O$; $Na_2S_5,8H_2O$. BÖTTGER (*Ann.* **223**, (1884) 335; *Ber.* **17**, (1884) 308). S. a. SCHÖNE (*Dissertation, Berlin* **1867**, 15; *J. B.* **1867**, 190). — Durch Auflösen von S in mäßig heißer Lsg. der Hydrosulfide erhielt BLOXAM (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 146; *C.-B.* **1899**, 2, 173) $K_4S_4,10H_2O$; $K_4S_8,6H_2O$; $K_4S_8,19H_2O$; K_4S_9,xH_2O; K_4S_{10},xH_2O; K_4S_6; K_4S_7; von Na nur $Na_4S_9,14H_2O$. — Aus Beobachtungen an Kaliumsulfid- und Polysulfidlsgg. schlossen SPRING u. DEMARTEAU (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **1**, (1889) 312), daß die Schwefelmenge, die K_2S aufzunehmen vermag, unabhängig von der Konz., aber abhängig von der Temp. ist; und zwar ist, wenn S die Menge des gelösten Schwefels bedeutet, $S_t = S_o\ (1 + 0.000956\ t + 0.00000193\ t^2)$. Als Endprodukt bildet sich Pentasulfid. Dagegen fanden KÜSTER u. HEBERLEIN (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 53; *C.-B.* **1905**, 1, 498) an Natriumsulfidlsgg., daß die gelöste Schwefelmenge abhängig von der Konz. ist. Mit steigender Verdünnung nimmt die Löslichkeit erst zu, dann ab. Es zeigt sich das Bestreben, eine einheitliche, nach chemischen Verhältnissen zusammengesetzte Verb. zu bilden. Als Endprodukt entsteht nicht glatt Na_2S_5; die Aufnahme von S findet bis zu $Na_2S_{5,24}$ statt, also bildet sich auch Na_2S_6. Besonders große Beständigkeit zeigt Na_2S_4. — Enthält eine Verb. mehr S als Na_2S_5 entspricht, so ist der Ueberschuß mechanisch gelöst. JONES (*J. Chem. Soc.* (*London*) **37**, (1880) 461; *J. B.* **1880**, 282). — Auch MgS, aber nicht Al, gibt beim Erwärmen mit S und W. Lsgg. von MgS_5,MgS_4,MgS_3. REICHEL (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, (1875) 55; *J. B.* **1875**, 201).

3. Durch Erhitzen der Karbonate der Alkalien oder alkalischen Erden mit Schwefel, s. S. 378; ferner SCHÖNE (*Dissertation, Berlin* **1867**, 15; *J. B.* **1867**, 190); DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 20; *C.-B.* **1871**, 682); oder im Schwefelkohlenstoffdampf, BERZELIUS. — In wss. Lsg. durch Kochen von KOH mit Schwefel, ROSE (*Pogg. Ann.* **17**, (1829) 327).

4. Aus Alkalisulfat und Schwefel oder Schwefelkohlenstoff in der Rotglut, BERZELIUS; SCHÖNE; BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 298; *Ber.* **16**, (1883) 566).

5. Aus Alkalisulfit und CO_2. BERTHELOT.

6. Durch Erhitzen von Hyposulfiten nach $4K_2S_2O_3 = 3K_2SO_4 + K_2S_5$. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 146; *Ber.* **16**, (1883) 567).

7. Aus Sulfid durch Einw. von Jod nach $2K_2S + 2J = K_2S_2 + 2KJ$. SPRING (*Ber.* **7**, (1874) 1160).

8. Man leitet Schweeldestillationsgase durch Kreosotnatronlauge und erhält so ein Gemisch von Polysulfid und Hydrosulfid. ERDMANN (*D. R.-P.* 132265 (1902); *C.-B.* **1902**, 2, 79).

III. *Eigenschaften.* 1. *Der festen Salze.* — Hauptsächlich bekannt sind die Polysulfide der Alkalien und alkalischen Erden sowohl in festem Zustande wie in wss. Lösung. Sie haben die Zusammensetzung R_2S_2, R_2S_3, R_2S_4, R_2S_5, s. a. Darst. 2. Konstitution s. S. 428. — Sie sind sowohl in wasserfreiem Zustande als auch in Verbindung mit Kristallwasser bekannt. — Wasserfreies K_2S_5 zieht rasch Wasser an, DRECHSEL (*J. prakt. Chem.*

[2] **4**, (1871) 20; *C.-B.* **1871**, 682), Na_2S_5 absorbiert begierig Sauerstoff unter B. von $Na_2S_2O_3$ und Schwefel. Jones. —

Die Alkalipolysulfide sind in Wasser ll.; K_2S_5 und Na_2S_5 lösen sich unter Kälteerzeugung. (*Pogg. Ann.* **55**, (1842) 533.) Calciumpolysulfid ist schwer löslich. Dankelmann (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 332; *C.-B.* **1894**, 1, 789). — Durch Fällen mit Schwermetallsalzen erhält man sehr zersetzliche Niederschläge; nur ZnS_5 und CdS_5 wurden als analysierbare Verbindungen erhalten. Schiff (*Ann.* **115**, (1860) 68). Der mit Cadmiumsalzen erhaltene Nd. ist nach Jones (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 461; *Chem. N.* **41**, (1880) 170; *J. B.* **1880**, 282) in überschüssigem Alkalipentasulfid löslich und erscheint nach wenigen Monaten wieder als Gallerte; er besteht aus CdS und überschüssigem Schwefel. — Aus Ammoniumpolysulfid und Talliumchlorid erhielten Hofmann u. Höchtlen (*Ber.* **36**, (1903) 3090) Tl_2S_5. —

Erhitzt man die Polysulfide im geschlossenen Rohr, so destilliert Schwefel ab; im offenen Rohr verbrennt dieser zu SO_2. — Beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom entstehen Schwefel und CO, COS und SO_2. Berthelot (*Compt. rend.* **96**, (1883) 298; *Ber.* **16**, (1883) 567). — Ebell (*Polyt. J.* **225**, (1877) 168; *J. B.* **1877**, 1165) beobachtete eine tiefrote Färbung des Glasflusses bei Zusatz von Alkalipolysulfiden.

2. *Der wässrigen Lösung.* — Die wss. Lösungen sind rotbraune, oder bei größerer Verdünnung pomeranzengelbe Flüssigkeiten von schwachem Geruch nach Schwefelwasserstoff, ätzend alkalischem und bitterem Geschmack, alkalischer Reaktion und ätzender Wirkung. Mit steigendem Schwefelgehalt wird die Farbe der Lsgg. dunkler. — Die wss. Lsg. ist nicht als eine kolloidale Lsg. zu betrachten, da alle Polysulfide in gleichem Maße vollständig durch den Dialysator diffundieren. Spring u. Démarteau (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **1**, (1889) 312). — Sämtliche Polysulfide sind in wss. Lsg. stark hydrolysiert, und zwar um so stärker, je weniger Schwefel sie enthalten. Küster u. Heberlein (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 53). —

a) *Verhalten an der Luft.* — Die Lösung entfärbt sich an der Luft unter Bildung von Thiosulfat und Fällung von Schwefel; $K_2S_5 + 3O = K_2S_2O_3 + 3S$; daher die Trübung durch lufthaltiges Wasser. Hält die Lösung jedoch freies Alkali, so fällt kein Schwefel aus, und das zuerst gebildete Thiosulfat geht in Sulfat über. Gay-Lussac u. Welter. $K_2S_5 + 8KOH + 16O = 5K_2SO_4 + 4H_2O$.

b) *Verhalten beim Kochen.* — Beim Kochen der wss. Lsg. tritt Schwefelwasserstoffentwicklung und B. von Thiosulfat ein. de Clermont u. Frommel (*J. B.* **1879**, 182); Colson (*Bull. Soc.* (*Paris*) **34**, (1880) 66; *Ber.* **13**, (1880) 1859); auch beim gelinden Erwärmen findet H_2S-Entw. ohne Schwefelausscheidung statt. Jones (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 461; *Chem. N.* **41**, (1880) 170; *J. B.* **1880**, 282). — Beim Kochen von Ammoniumpolysulfidlösung verflüchtigt sich $(NH_4)_2S$ unter Schwefelausscheidung. —

c) *Verhalten gegen Metallsalze.* — Mit Metallsalzen erhält man in der Regel ein Gemenge von normalem Metallsulfid und dem überschüssigen Schwefel der Polysulfide. Vgl. auch oben. — Alkalisulfite (und SO_2) erzeugen unter Schwefelausscheidung Thiosulfat. — Mit Na_2SO_3 tritt in der Wärme Reduktion zu normalem Sulfid und B. von Thiosulfat ein: $(NH_4)_2S_5 + 4Na_2SO_3 = (NH_4)_2S + 4Na_2S_2O_3$. — Nach Spring u. Démarteau (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] 1, (1889) 312) findet zwischen K_2SO_3 und den verschiedenen Polysulfiden gleich starke Reaktion statt unter B. von Thiosulfat und Monosulfid. — $KMnO_4$ oxydiert in der Kälte uvollständig, in der Hitze vollständig zu H_2SO_4, S und $H_2S_3O_6$. König u. Zatzek (*Monatsh. f. Chem.* **4**, (1883) 738; *Ber.* **16**, (1883) 2661). — Alkalicyanide reagieren mit dem überschüssigen Schwefel der Polysulfide unter B. von Sulfocyaniden. —

d) *Verhalten gegen Säuren.* — Ueberschüssige HNO_3 bildet Alkalinitrat unter Schwefelausscheidung. Durch andere Säuren, die keinen Sauerstoff abgeben, wie HCl oder H_2SO_4, wird, falls sie in großem Ueberschuß einwirken, besonders wenn die Polysulfidlösung in die Säure eingegossen wird, Wasserstoffpersulfid abgeschieden. Hierbei entsteht nach Rebs (*Ann.* **246**, (1888) 356; *Ber.* **21**, (1888) 596) aus allen Persulfiden stets H_2S_5 nach: $Na_2S_5 + 2HCl = 2NaCl + H_2S_5$; $4Na_2S_4 + 8HCl = 8NaCl + 3H_2S_5 + H_2S$; $4Na_2S_3 + 8HCl = 8NaCl + 2H_2S_5 + 2H_2S$; $4Na_2S_2 + 8HCl = 8NaCl + H_2S_5 + 3H_2S$. — Fügt man die Säure umgekehrt nach und nach in kleinen Mengen zu der Lösung, so wirkt der noch unzersetzt gebliebene Teil des Polysulfides auf das abgeschiedene Wasserstoffpersulfid augenblicklich zersetzend (S. 426), so daß H_2S entwickelt und der überschüssige Schwefel gefällt werden. — H_2S, durch die Lösung geleitet, erzeugt unter Fällung des überschüssigen Schwefels Hydrosulfid. —

e) *Verschiedenes.* — Quecksilber, Ag und andere Metalle entziehen der Lösung den überschüssigen Schwefel, so daß wäßriges Monosulfid übrig bleibt. CuO wandelt Polysulfide in Thiosulfate um. Debus; Noble u. Abel (*Proc. R. S.* **30**, (1880) 198; *J. B.* **1880**, 1307). Nach Priwoznik bilden CuO, Cu_2O oder Cu_2S mit Ammonium- und Kaliumpolysulfid Kupferpersulfidammonium oder -kalium; Na_2S_5 gibt nur dunkelbraune Färbung. — Durch Jod wird zunächst Schwefel gefällt, dann aber wieder bis zur Bildung des Tetrasulfides aufgelöst. Spring u. Démarteau (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **1**, (1889) 312). — Fügt man eine verdünnte Polysulfidlösung tropfenweise zu erhitztem Alkohol, so tritt Blau- bis Grünfärbung ein. Bei Zusatz von KOH tritt Entfärbung ein, ebenso beim Stehen an der Luft, wobei gleichzeitig Schwefel ausgeschieden wird. In Wasserstoffatmosphäre erkaltet, verlieren die Lösungen die blaue oder grüne Färbung, die beim Erwärmen wieder erscheint. Alle die Polysulfide zerstörenden Körper zerstören die Farbe für immer. Monosulfide reagieren nicht, wohl aber auf Zusatz von freiem Schwefel. Gil (*Z. analyt. Chem.* **33**, (1894) 54; *C.-B.* **1894**, 1, 393).

Ueber die Konstitution der Polysulfide s. S. 428. — Die Polysulfide dienen verbunden mit Soda unter dem Namen „Polysulfin" zum Reinigen und Bleichen von Geweben, S. Dankelmann (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 332; *C.-B.* **1894**, 1, 789).

VI, 2 D. *Kolloidale Metallsulfidlsgg.* — Von vielen schweren Metallsulfiden sind kolloidale Lsgg. dargestellt worden, so von Sb_2S_3, Schulze (*J. prakt. Chem.* [2] **27**, (1883) 320; *J. B.* **1883**, 412); CuS, SnS_2, FeS, Spring (*Ber.* **16**, (1883) 1142; *Chem. N.* **48**, (1883) 101); CdS, Prost (*Bull. Acad. Belg.* [3] **14**, (1887) 312; *J. B.* **1887**, 537). Die Sulfide von Hg, Zn, Wo werden in kolloidaler Form erhalten durch Einleiten von H_2S in ein in W. gelöstes Oxyd oder durch Bereitung des Sulfides in genügend verd. Lsg., damit durch Dialyse die fremden Stoffe weggeschafft werden können. Die Sulfide von Mo, In, Au, Pd, Ag, Tl, Pb, Bi, Fe, Co, Ni sind nicht in völlig kolloidalem Zustande zu erhalten; mit Ausnahme von MoS_3 und Jn_2S_3 werden sie durch Dialyse sehr verd. Lsgg. erhalten. Nach ihrer Färbung lassen sich die kolloidalen Sulfidlsgg. einteilen in 1. rotbraune Lsgg.: Sulfide von Hg, Wo, Mo, Pb, Au, Ag, Fe, Pb, Bi, Pd; 2. grünbraune Lsgg.: Sulfide von Cu, Fe, Co, Ni; 3. goldgelbe Lsgg.: Sulfide von Cd, Jn; 4. farblose Lsgg.: ZnS. — Ihre Absorptionsspektra zeigen eine dunkle Bande vom äußersten Violett bis zum Grün; das äußerste Rot ist etwas geschwächt; der sichtbare Teil des Spektrums ist sehr wenig erhellt. — Die Koagulabilität der obigen kolloidalen Sulfide ist eine periodische Funktion ihrer Atomgewichte. Winssinger (*Bull. Acad. Belg.* [3] **15**, (1888) 390; *J. B.* **1888**) 286). — Ebell (*Ber.* **16**, (1883) 2429) vergleicht die Metallsulfide im kolloidalen Zustande mit Ultramarin von hoher Verteilung und Schlemmbarkeit. — Nach Picton (*J. Chem. Soc.* (*London*) **61**, (1892) 137; *Chem. N.* **65**, (1892) 46; *C.-B.* **1892**, 1, 371) sind in Lsgg. von HgS, Sb_2S_3 und As_2S_3 die Sulfide in Form sehr fein verteilter fester Partikelchen vorhanden. — Auch Stark (*Ann.* (*Wied.*) **68**, (1899) 618;

J. B. **1899**, 113) hält die kolloidalen Sulfidlsgg. nicht für eigentliche Lsgg., sondern für sehr feine Suspensionen. —

VI, 2E. *Sulfosalze.* a) *Allgemeines.* — Von den in W. unl. Sulfiden sind diejenigen der elektronegativen Metalle, der Platingruppe und des Au in Alkalisulfiden unter B. von *Sulfosalzen* löslich. Wie die Oxyde der genannten Metalle sauren Charakter besitzen und sich mit Alkalihydroxyden zu Sauerstoffsalzen vereinigen, so haben die den Oxyden auch nach ihrer Zusammensetzung entsprechenden Sulfide die Fähigkeit, als Säureanhydride zu fungieren und sich mit Alkalisulfiden zu Sulfosalzen zu verbinden. Die dem Sulfosalz zugrunde liegende Säure, die *Sulfosäure*, ist für sich meistens nicht existenzfähig, sondern zerfällt, aus dem Sulfosalz durch eine Säure freigemacht, direkt in H_2S und ihr „Anhydrid" d. h. das betreffende Metallsulfid: $Sb_2S_3 + 3K_2S = 2K_3SbS_3$; $2K_3SbS_3 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 2H_3SbS_3$, bzw. $Sb_2S_3 + 3H_2S$. Die Sulfosalze können also als Sauerstoffsalze, in denen O durch S ersetzt ist, aufgefaßt werden.

Nach dualistischer Auffassung werden die Sulfosalze als Doppelverbindungen eines basischen Sulfides, der *Sulfobasis*, und eines sauren Sulfides, der *Sulfosäure*, betrachtet.

Ein Metall, welches mit einer bestimmten Anzahl von Atomen O eine Sauerstoffbasis bildet, erzeugt mit der gleichen Zahl von S-Atomen eine Sulfobasis; ebenso entspricht die Zahl der Sauerstoffatome in einer Metallsäure der Zahl der Schwefelatome in der Sulfosäure. So sind K_2S, FeS, Fe_2S_3, Cu_2S, CuS usw. Sulfobasen, wie K_2O, FeO, Fe_2O_3, Cu_2O, CuO Sauerstoffbasen sind; desgleichen sind MoS_3, As_2S_3, As_2S_5, TeS_3, SnS_2 usw. Sulfosäuren, wie MoO_3, As_2O_3, As_2O_5, TeO_3, SnO_2 Sauerstoffsäuren sind. Aber auch bei den Schwefelmetallen ist, wie bei den Sauerstoffverbindungen, ein allmählicher Uebergang von den Basen zu den Säuren anzunehmen, und die in der Mitte stehenden Schwefelmetalle, z. B. Fe_2S_3, verhalten sich gegen basischere als Sulfosäuren, gegen saurere als Sulfobasen.

Auch in ihrem sonstigen Verhalten zeigen einige Sulfide sowohl basische wie saure Funktion. So erhält man durch Fällung mit H_2S aus alkal. Natriumzinkatlsg. das in Schwefelwasserstoffwasser lösliche saure ZnS, durch Fällung mit H_2S aus der wss. Lsg. eines Zinksalzes dagegen das in Schwefelwasserstoffwasser fast vollständig unlösliche, basische ZnS. Villiers (*Compt. rend.* **120**, (1895) 498; *C.-B.* **1895**, 1, 738). Auch CdS ist in frisch gefälltem Zustande in $(NH_4)_2S$ löslich, Ditte (*Compt. rend.* **85**, (1877) 402; *J. B.* **1877**, 269); die Platinsulfide nur unter gewissen Umständen. Riban (*Compt. rend.* **85**, (1877) 283; *J. B.* **1877**, 1070). —

b) *Darstellung der Sulfosalze.* — 1. Man löst die Sulfide elektronegativer Metalle in wss. Alkalisulfiden, z. B.: $As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3$; $As_2S_5 + 3K_2S = 2K_3AsS_4$; die Verbindung erfolgt oft unter Wärmeentw.; statt eines Alkalisulfids dient auch das Hydrosulfid, wobei H_2S unter Aufbrausen ausgetrieben wird, oder auch ein Polysulfid, vgl. Rössing (*Z. anal. Chem.* **41**, (1902) 1; *C.-B.* **1902**, 1, 501). — 2. Man leitet H_2S durch die Salzlsg. einer Sauerstoffsäure eines elektronegativen Metalles, z. B.: $K_3AsO_4 + 4H_2S = K_3AsS_4 + 4H_2O$; oder man erhitzt die Lsg. mit NH_4SH bis zum Verjagen des Ueberschusses desselben und des freigemachten NH_3. — 3. Durch Zusammenschmelzen von Alkalikarbonat. a) Mit dem Metallsulfid: CO_2 entweicht; ein Teil des Alkalis zersetzt sich mit einem Teil des Metallsulfides in Sulfosalz und Metalloxyd, und es entsteht ein Gemisch von Sauerstoffsalz und Sulfosalz. — b) Mit Metallpulver und S in bestimmten Mengenverhältnissen. Man laugt die Schmelze mit W. aus und erhält so die Alkalisulfosalze in kristallisierter Form. Durch Einw. von gewissen Metallsalzen auf diese kann Alkali durch Metall ersetzt werden. Zur Darst. der Sulfostannate und -palladate, sowie der Doppelverbb. von ZnS und CdS mit Alkalisulfid schmilzt man nicht das reine Metall, sondern das Sulfid oder Oxyd mit S und Alkalikarbonat in bestimmten Verhältnissen zusammen. Schneider (*Ztschr. Chem.* **1869**, 629; **1870**, 476; *Pogg. Ann.* **136**, (1869) 460; **139**, (1870) 661; **148**, (1873) 625; *J. prakt. Chem.* [2] **7**, (1873) 214; *J. B.* **1869**, 196; **1870**, 229; **1873**, 195). — Gleichzeitig wie Schneider stellte Preis (*J. prakt. Chem.* **107**, (1869) 10; *J. B.* **1869**, 196) auf demselben Wege kristallisiertes $K_2Fe_2S_4$ dar. — Durch Zusammenschmelzen gleicher Teile $(NH_4)_2PtCl_6$, S und Na_2CO_3 erhielt Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* **5**, (1817) 260) nicht, wie Schneider angibt, Tetraplatinsulfoplatinat, sondern PtS. — c) Mit Al_2O_3 oder MgO in CS_2-Atmosphäre und Erhitzen zur Rotglut nach $Al_2O_3 + 3Na_2CO_3 + 3CS_2 = Na_6Al_2S_6 + 6CO_2$; ebenso wirken Erdalkalikarbonate (*D. R.-P.* 80944; *C.-B.* **1895**, 2, 205). — 4. Man sättigt eine wss. Lsg. von Alkalihydroxyd oder -karbonat mit dem Metallsulfid: $2Sb_2S_3 + 4KOH = 3KSbS_2 + KSbO_2 + 2H_2O$. Solange S vorhanden ist, bildet sich das Sulfosalz; da aber zur B. von

$KSbS_2$ doppelt soviel S wie Sb gebraucht wird, muß das übrigbleibende Metall an O gebunden werden. — 5. Man bringt ein sauer reagierendes Metalloxyd mit wss. KSH zusammen. Da aber H_2S zur völligen Umwandlung des Metalloxydes in Metallsulfid nicht hinreicht, so wird auch etwas K_2S zersetzt, so daß sich dem gebildeten Sulfosalze ebenfalls das Kaliumsalz des betreffenden sauren Metalloxydes beimischt. — 6. Die Sulfosalze der alkal. Erden oder Schwermetalle werden aus deren Salzen durch doppelte Umsetzung mit Alkalisulfosalzen gewonnen. — Geschmolzener S gibt mit einer geschmolzenen Legierung von Au und Ag die Verb. $2Au_2S_3 + 5Ag_2S$. Muir (*Chem. N.* **25** (1872) 265; *J. B.* **1872**, 275).

c) *Eigenschaften.* — Die meisten Sulfosalze werden durch wss. Sauerstoffsäuren oder Wasserstoffsäuren zers., die freigemachte Sulfosäure zerfällt direkt in H_2S nnd Sulfid; das Metall verbindet sich mit den einwirkendem Säurerest: $2K_3AsS_4 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + As_2S_5 + 3H_2S$ oder $2K_3AsS_4 + 6HCl = 6KCl + As_2S_5 + 3H_2S$. Ist jedoch das Sulfosalz nach 3. oder 4. bereitet, und noch mit dem gleichzeitig erzeugten Sauerstoffsalz gemischt, so fällen Sauerstoff- oder Wasserstoffsäuren ebenfalls das Sulfid, aber sie entwickeln kein H_2S, weil die vorhandene metallische Sauerstoffsäure dadurch wieder in Sulfid umgewandelt wird; diese Zersetzungsweise macht also den Eindruck, als sei das Sulfid als solches und nicht in Gestalt von Sulfosalz und Sauerstoffsalz mit dem Alkali verbunden gewesen. Aber die Ggw. eines sauerstoffsauren Salzes in solchen Lsgg. läßt sich durch Digestion derselben mit Cuprihydroxyd beweisen. Dieses zersetzt z. B. das K_2S in KOH und in unl. Sulfosalz, in welchem CuS die Basis ist, und das Filtrat hält das Kaliumsalz der metallischen Sauerstoffsäure. Berzelius.

Viele Sulfosalze sind mit W. teils nach bestimmten Verhältnissen verbindbar, teils darin löslich, z. B. kristallisiertes Schlippe'sches Salz, $Na_3SbS_4,9H_2O$. Beim Behandeln mit $(NH_4)_2S$-Lsg. in der Kälte erhält man aus Sb_2S_3 $NH_4SbS_2,2H_2O$; aus Sb_2S_5 $(NH_4)_3SbS_4,4H_2O$; aus SnS_2 $(NH_4)_2SnS_3,3H_2O$. Stanek (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 117; *C.-B.* **1898**, 2, 260). — Ueber Verbb. von FeS mit NiS und CoS von der Konstitution Fe-S-S-Ni s. Schürmann (*Ann.* **249**, (1888) 326; *J. B.* **1888**, 12) — Verbb. der Alkalisulfide mit Chromsulfiden s. Moissan (*Compt. rend.* **90**, (1880) 817; *J. B.* **1880**, 311).

Diejenigen Metalle, welche Sulfosalze bilden, indem in den Salzen ihrer Sauerstoffsäuren O durch S ersetzt wird, geben teilweise auch Verbb., in denen nur ein Teil des Sauerstoffes durch S ersetzt ist, die *Sulfoxysalze.* So erhält man durch Kochen von Alkaliarsenit mit in W. aufgeschlemmtem S Alkalimonosulfoxyarsenat Na_3AsSO_3,H_2O, Weinland und Rumpf (*Ber.* **29**, (1896) 1008; *C.-B.* **1896**, 1, 1092); durch Erhitzen von S mit ammoniakalischem As_2O_3 unter Druck tertiäres Ammonsulfoxyarsenat. Weinland und Rumpf (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 42). Ebenso entstehen Sulfoxyarsenate durch Verschmelzen von As_2O_3 mit S und Behandeln mit NaOH, Mc Cay (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) Nr. 75); durch Einw. von NaOH auf As_2S_3 und Schwefel. Mc Lauchlan (*Ber.* **34**, (1901) 2166). Vgl. außerdem bei den einzelnen Metallen z. B. V, Mo, W usw.

VII. *Physiologisches Verhalten.* — H_2S als Gas und in wss. Lsg. ist giftig. — Wirkt weniger giftig als Cl oder Br; 0.21 ‰ rufen bei Katzen die erste Vergiftungserscheinung hervor. Dosen über 0.7 ‰ töten bei 5-stündigem Aufenthalt, 3.25 ‰ nach 10 Minuten. Lehmann (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1887**, 179; *Ber.* **21**, (1888) 67; *C.-B.* **1888**, 258; *J. B.* **1888**, 2443). Ein Gehalt der Luft an 0.066 % wirkt auf Vögel, an 0.4 % auf Säugetiere tödlich. — 0.1 % vermag schon nach 37 Minuten zu töten; bei Ggw. von 1 % tritt nach heftigem Krampf der Tod ein. Wilson (*Americ. J. Pharm.* **65**, (1894) 12; *Chem. N.* **69**, (1894) 159; *C.-B.* **1894**, 1, 912). — Vermochte Bakterien im faulen Fleischextrakt nicht zu töten. Hatton (*J. Chem. Soc.* (*London*) **39**, (1881) 247; *J. B.* **1881**, 1142). Schädliche Wrkg. auf die Fermente von Bakterien s. Fermie (*J. B.* **1892**, 2376). — Die Gifterscheinung tritt nur bei Einatmung zu Tage. Vergiftung durch die Haut oder äußere Schleimhäute ist unmöglich. Chauveau u. Tissot (*Compt. rend.* **133**, (1901) 137; *C.-B.* **1901**, 2, 495). Die Vergiftung beruht nicht auf Erstickung und auf der B. von Schwefelmethämoglobin, Uschinsky (*Z. physiol. Chem.* **17**, (1892) 220; *J. B.* **1892**, 2239), sondern wird verursacht durch Nervenzentrenlähmung im Gehirn und Rückenmark durch das gebildete Na_2S, Pohl (*Arch. f. experim. Pathol. und Pharmakol.* **22**, (1887) 1; *Ber.* **20**, (1887) 595; *C.-B.* **1887**, 277); beruht auf der spezifischen Einw. des im Blute in Alkalisulfid verwandelten H_2S auf die nervösen Zentralorgane. Lehmann (*Arch. Hyg.* **14**, (1892) 135; *C.-B.* **1892**, 2, 99). — Ueber Verschiedenheit in der Absorption des H_2S bei Berührung mit verschiedenen Oberflächen des lebenden Tieres, Wrkg. auf Warmblüter u. a. siehe Peyron (*Compt. rend. soc. biolog.* **1885**, 556; **1886**, 67 u. 515; *Ber.* **20**, (1887) 295); s. a. Simirnow (*C.-B. med. Wissensch.* **1884**, 641).

VIII. *Analytisches.* A. *Nachweis.* 1. *In freiem Zustande.* a) *Durch den Geruch.* b) *Durch die charakteristische Färbung verschiedener Metallsulfide, wie Bleiacetat oder -nitrat,* $AgNO_3$, *Cd-Salze,* $CuCl_2$, $PdCl_2$ (Schneider (*Z. analyt. Chem.* **22**, (1883) 81)). — c) *Durch seine*

reduzierende Wrkg. α) *Mit Jodstärke.* — Diese wird infolge Reduktion des Jods zu HJ entfärbt. — β) *Mit $K_3Fe(CN)_6$.* — Ein Gemenge desselben mit $FeCl_3$ wird durch Reduktion zu Ferrosalz und B. von Berliner Blau blau gefärbt. — d) *Farbenreaktion mit Paraamidodimethylanilin und Ferrichlorid.* — Wird die zu prüfende Fl. mit 0.02 Vol. rauchender HCl und einigen Körnchen von Paraamidodimethylanilinsulfat und dann mit 1 bis 2 Tropfen verdünnter $FeCl_3$-Lsg. versetzt, tritt bei Anwesenheit von H_2S prächtige Blaufärbung infolge B. von Methylenblau auf. Die Empfindlichkeit beträgt 0.0000182 g H_2S in 1 Lit. Wasser. Ist zu wenig HCl vorhanden, so entsteht eine Rotfärbung, welche durch Amidodimethylanilin in schwach saurer Lsg. auf Zusatz von $FeCl_3$ hervorgerufen wird. Bei Ggw. von viel HCl entsteht die Rotfärbung nicht. Caro u. Fischer (*Ber.* **16**, (1883) 2234; *Z. analyt. Chem.* **23**, (1884) 226). e) *Heparreaktion.* — Metallisches Ag wird bei Ggw. von Sauerstoff und Wasser durch H_2S und lösliche Sulfide geschwärzt. —

2. *In gebundenem Zustande.* a) *In durch Wasser löslichen Sulfiden. Mit Nitroprussidnatrium.* — Auf Zusatz einer Sulfidlösung tritt rotviolette Färbung ein. H_2S gibt diese Rk. für sich nicht, wohl aber auf Zusatz von NaOH, da die Färbung nur mit S-Ionen entsteht, eine wss. Schwefelwasserstofflösung aber nahezu vollständig in H- und SH-Ionen dissoziiert ist. — Mit Metallsalzen, Paraamidomethylanilin und der Heparreaktion (vgl. oben). — b) *In durch Wasser unlöslichen Sulfiden.* — Man schmilzt mit Soda auf der Kohle oder mit etwas Aetznatron auf einem Porzellantiegeldeckel; das entstehende Na_2S (im letzten Falle auch Na_2SO_4), wird wie oben nachgewiesen. — Stereoskopie von Schwefelmineralien s. De Gramont (*Chem. N.* **90**, (1904) 140; *C.-B.* **1904**, 2, 1098). — c) *Erkennung von Hydrosulfiden.* — Sie geben dieselben Rkk. wie die löslichen Sulfide, unterscheiden sich von diesen aber dadurch, daß auf Zusatz eines Manganosalzes in neutraler Lsg. die rötliche Fällung von MnS von Schwefelwasserstoffentwicklung begleitet ist: $4NaSH + 2MnCl_2 + 2H_2O = 2Mn(SH)(OH) + 4NaCl + 2H_2S$. — Zinksalze können hier die Mangansalze nicht ersetzen, da die neutralen Zinksalze durch H_2S fällbar sind. Meineke (*Qualilat. und quantit. Mineralanalysen* 1904, II. Bd., 404). Vgl. S. 415. — d) *In Polysulfiden.* — Vgl. die Reaktion dieser, S. 418.

B. *Bestimmung.* I. *In freiem Zuslande.* a) *In Gasgemengen.* α) *Gravimetrisch.* 1. *Durch die Gewichtszunahme von Absorptionsröhren.* — Man leitet das gut getrocknete Gasgemisch durch ein oder zwei tarierte Kugel- oder U-Röhren, die zu $^5/_6$ ihrer Länge mit Bimssteinkörnern, welche mit entwässertem $CuSO_4$ getränkt sind, und zu $^1/_6$ mit $CaCl_2$ gefüllt sind, und bestimmt die Gewichtszunahme. Fresenius (*Z. analyt. Chem.* **10**, (1871) 75). — Statt $CuSO_4$ kann auch $PbCrO_4$ oder $Pb_3(PO_4)_2$ dienen. Vgl. Ludwig (*Ann.* **162**, (1872) 55). — 2. *Durch Absorption mittels starker Oxydationsmittel und gravimetrische Best. der gebildeten Schwefelsäure.* — a) *Mittels Bromwasser.* — Nur anwendbar bei kleineren Mengen H_2S, welche anderen Gasen beigemengt sind. — b) *Mittels Kaliumpermanganat.* — Vgl. Cloëz u. Guignet (*Compt. rend.* **46**, (1858) 1110; *J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 175). — c) *Mittels schwefelsäurefreiem, ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd.* — Vgl. Craig (*Chem. N.* **46**, (1882) 199); Classen (*Ber.* **16**, (1883) 1061); Eliasberg (*Ber.* **19**, (1886) 320); vgl. auch von Reis (*Stahl und Eisen* **14**, (1894) 963). — 3. *Durch Absorption mittels einer Silbersalz- oder Mercurisalzlösung.* — Vgl. De Koninck u. Dietz (*R. univ. d. M.* **28**, (1870) 406); De Koninck (daselbst [3] **2**, (1888) 299). — a) Das gebildete Sulfid wird zu Sulfat oxydiert. — b) Ag_2S kann auch in Ag übergeführt und als solches gewogen werden. — β) *Volumetrisch.* 1. *Acidimetrisch.* — Absorption durch überschüssige titrierte Alkalilauge unter Zusatz von genau neutralem Wasserstoffperoxyd; der Ueberschuß an Alkali wird mit Säure zurücktitriert. — 2. *Jodometrisch.* — Absorption mit titrierter und zweckmäßig mit W. verdünnter Jodlösung. — Vgl. unter Schwefelwasserstoffwasser. — 3. *Mit Kaliumarsenit.* — Absorption mit titrierter Arsenitlösung. — Vgl. unter Schwefelwasserstoffwasser. — 4. *Mit Silbernitrat.* — Vgl. unter Schwefelwasserstoffwasser. — Zur vergleichenden Bestimmung sehr kleiner Mengen H_2S leitet Osmond (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **43**, (1885) 70) das Gas in ganz langsamem Strome durch mehrere sehr kleine, mit gleichen Mengen sehr verdünnter, titrierter $AgNO_3$-, Ag_2SO_4- oder auch $Pb(CH_3CO_2)_2$-Lsg. beschickter Waschflaschen. Bedeutet g das Gewicht des in der letzten Flasche gefällten H_2S, N die Anzahl der Flaschen, in welchen sich ein Nd. gebildet hat, $\frac{1}{K}$ der aus der relativen Größe des Niederschlages in der letzten Flasche geschätzte Bruchteil des in dieser Flasche gefällten Salzes, so ist das Gesamtgewicht des Schwefelwasserstoffs $G = g\left(N - 1 + \frac{1}{K}\right)$. Vgl. Arnold u. Hardy (*Chem. N.* **58**, (1888) 41 u. 70); Winder (daselbst **58**, (1888) 95); Marchlewski (*Z. analyt. Chem.* **32**, (1893) 41). — γ) *Gasvolumetrisch.* — Man läßt den in einem gemessenen Gasvolum vorhandenen H_2S über Quecksilber durch Alkali, oxydierende Substanzen oder Metallsalze absorbieren und ermittelt die Volumabnahme. — Ludwig (*Ann.* **162**, (1872) 55) empfiehlt zur Absorption eine aus 2 T. Bleiphosphat und 3 T. gebrannten Gips geformte und mit konz. H_3PO_4 getränkte Kugel. — δ) *Kolorimetrisch.* — Vgl. B, b, γ) und kolorimetrische Best. des Schwefels, S. 381.

b) *Im Schwefelwasserstoffwasser.* — α) *Gravimetrisch.* — 1. *Durch Oxydation und*

Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure. — Mittels Bromwasser, Brom oder Chlor und Kalilauge, ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd. Vgl. CLASSEN u. BAUER (*Ber.* **16**, (1883) 1061). — 2. *Durch Fällung.* — a) *Mit Silbersalzlösungen.* — Man verwendet $AgNO_3$-Lsg. oder nach LYTE (*Compt. rend.* **43**, (1856) 765) eine Auflösung von AgCl in ammoniakhaltigem $Na_2S_2O_3$. — Ag_2S wird durch Glühen im Wasserstoffstrom in Ag übergeführt und als solches gewogen. — b) *Mit Arsenitlösungen.* — Man setzt überschüssiges $Na_2S_2O_3$ zu, säuert mit HCl an, läßt absitzen und bestimmt das As_2S_3. — Nur anwendbar bei nicht zu verdünnten Schwefelwasserstofflösungen. — 3. *Durch Fällung mit Metallsalzen und Oxydation der Sulfide.* — a) *Mittels Silbersalz* in neutraler oder in ammoniakalischer Lsg.; vgl. LYTE; CLASSEN u. BAUER. — b) *Mittels Bleiacetat* in neutraler oder alkalischer Lsg. — c) *Mittels Bleinitrat* in alkalischer Lsg. — d) *Mittels Cupriacetat* unter Zusatz von etwas Essigsäure oder *Cuprichlorid* in neutraler oder ammoniakalischer Lsg.; vgl. WEIL (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1487; *Ber.* **20**, (1887) 695); FRIEDHEIM (*Ber.* **20**, (1887) 59 u. 1483). — e) *Mittels Mercuricyanid bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid*; vgl. DE KONINCK (*R. univ. d. M.* [6] 2, (1888) 299). — Die Methoden a) und e) sind am meisten zu empfehlen. — Die Oxydation zu Sulfat geschieht meist mittels Brom. — β) *Volumetrisch.* 1. *Acidimetrisch.* — Das Schwefelwasserstoffwasser wird mit neutralem Wasserstoffperoxyd mit titrierter Alkalilauge im Ueberschuß versetzt und gelinde erwärmt; das nicht neutralisierte Alkali wird zurücktitriert. 1 Mol. H_2S verbraucht 2 Mol. Alkali nach $H_2S + 2KOH + 4H_2O_2 = K_2SO_4 + 6H_2O$. ELIASBERG (*Ber.* **19**, (1886) 320). — 2. *Jodometrisch.* — Man läßt zu der mit Stärkekleister versetzten Schwefelwasserstofflösung, die bei höherer Konzentration als 0.04 % H_2S vorher mit kaltem, ausgekochtem W. verdünnt werden muß (BUNSEN), eine $^1/_{20}$ oder nur $^1/_{100}$ n-Jodlösung fließen, bis eben bleibende Blaufärbung eintritt. $H_2S + 2J = 2HJ + S$. — DUPASQUIER (*Ann. Chim. Phys.* [2] **73**, (1840) 310), welcher diese Methode zuerst anwendete, nahm alkoholische Jodlösung. Haltbarer und daher praktischer ist eine Lsg. von Jod in Jodkalium. FRESENIUS. — 3. *Mit Kaliumarsenit.* — Die Schwefelwasserstofflösung wird in einem verschlossenen Masskolben mit überschüssiger titrierter Arsenitlösung geschüttelt, mit KCl angesäuert, bis zur Marke mit W. verdünnt und von gefälltem As_2S_3 abfiltriert. In 100 ccm des Filtrats wird nach Zusatz von gepulvertem $NaHCO_3$ die überschüssige arsenige Säure mit Jod bestimmt. FR. MOHR; FRESENIUS. — Nur anwendbar bei nicht zu verdünnten Schwefelwasserstofflösungen. — 4. *Mit Silbernitrat.* — Nach Zusatz von überschüssiger titrierter $AgNO_3$-Lsg. wird von ausgeschiedenem Ag_2S abfiltriert und im Filtrat der Ueberschuß an $AgNO_3$ mit Alkalisulfocyanid zurücktitriert. — Nur anwendbar bei Abwesenheit von HCl oder Chloriden. — 5. *Mit Ferrisulfat und Kaliumpermanganat.* — Eine abgemessene, überschüssige, angesäuerte Lsg. von Ferrisulfat oder Ferriammoniumsulfat wird nach Zugabe der Schwefelwasserstofflösung in gut verschlossener Flasche längere Zeit umgeschüttelt; nach ca. 1 Stunde wird das gebildete $FeSO_4$ mit $KMnO_4$ titriert. Vgl. MOHR-CLASSEN (*Lehrb. der Titriermethode,* 7. Aufl. (1896) 258). — γ) *Kolorimetrisch.* — Sehr geringe Mengen H_2S können kolorimetrisch mittels Blei- oder Cadmiumsalzen bestimmt werden.

II. *In gebundenem Zustande.* a) *In Wasser unlösl. Sulfide. Gravimetrisch.* 1. *Durch Oxydation und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure.* a) *Auf trockenem Wege.* α) *Mit Salpeter und Soda.* — Schwefelverbindungen, die beim Erhitzen Schwefel abspalten, schmilzt man im Platin- oder Porzellantiegel mit einem Gemenge von 4 T. Na_2CO_3, 8 T. KNO_3 und 24 T. NaCl; solche die beim Erhitzen keinen Schwefel verlieren, mit 6 T. Na_2CO_3 und 4 T. KNO_3. FRESENIUS. — β) *Mit Kaliumchlorat oder -perchlorat und Soda.* — Man schmilzt 1 T. Substanz mit 6 bis 8 T. Na_2CO_3 und 1 T. $KClO_3$ im Porzellantiegel. BÖCKMANN. H. ROSE. — γ) *Mit Natriumperoxyd und Soda.* — Durch Schmelzen im Eisen- oder Silbertiegel. HEMPEL. — δ) *Mit Chlor.* — Beruht auf Zersetzung der Sulfide durch Erhitzen im Chlorstrom und Ueberführung des Schwefels in SCl_2, das in die Vorlage übergetrieben und hier durch den Chlorüberschuß zu Sulfat oder H_2SO_4 oxydiert wird. BERZELIUS; W. ROSE; vgl. auch LINDT (*Z. analyt. Chem.* **4**, (1865) 370). — An Stelle des Chlors schlägt BRAND (*Z. analyt. Chem.* **26**, (1887) 222) Brom in Form von sog. Bromstangen vor. — Ueber Oxydation mit einem Gemenge von Brom- und Salpetersäuredämpfen vgl. JANNASCH (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 230). — ε) *Mit Sauerstoff.* — Man erhitzt das gepulverte Sulfid im Sauerstoffstrom; vgl. SAUER (*Z. analyt. Chem.* **12**, (1873) 32 und 178); MUCK (daselbst **14**, (1875) 16); ZULKOWSKI (*Polyt. J.* **241**, (1881) 52); WELCH (*Chem. Ind.* **10**, (1887) 51); JANNASCH (*Chem. Ztg.* **14**, (1890) 669; *J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 233 und **41**, (1890) 566). — b) *Auf nassem Wege.* — α) *Mit rauchender Salpetersäure, Königswasser* im Mischungsverhältnis von 3 Vol. HNO_3 vom spez. Gew. 1.4 und 1 Vol. rauchender Salzsäure, LEFORT (*Z. analyt. Chem.* **9**, (1870) 81; *J. de Pharm. et de Chim.* (IV) **9**, 99). — β) *Mit Kaliumchlorat und Salzsäure* oder *Salpetersäure*; vgl. STORER (*Z. analyt. Chem.* **9**, (1870) 71); PEARSON u. BOWDITCH (daselbst **9**, (1870) 82). — γ) *Mit bromierter Salzsäure oder Salpetersäure,* vgl. DE KONINCK (*Bull. Acad. Belg.* [2] **32**, (1871) Nr. 11). — δ) *Mit Bromwasser*; vgl. WAAGE (*Z. analyt. Chem.* **10**, (1871) 206). Schwer angreifbare Sulfide werden in einem zugeschmolzenen Rohr mit Bromwasser erhitzt. —

ε) *Mit Chlor und Kalilauge.* — Speziell anwendbar für die Sulfide der Arsengruppe; man erwärmt mit KOH und leitet dann Cl. ein. RIVOT, BEUDANT u. DAGUIN (*Compt. rend.* **1835**, 855; *J. prakt. Chem.* **61**, (1853) 134). — Oxydation mit *Chlorkalk* s. LINDEMANN u. MOTTEN (*Bull. Soc. Belg.* [3] 23, (1892) 827). — ζ) *Mit Ferrichlorid*, s. GINTL (*Z. analyt. Chem.* **7**, (1868) 427) oder *Cuprichlorid*, s. MEINEKE (*Z. analyt. Chem.* **10**, (1871) 280; *Z. angew. Chem.* 1888, 376). — Besonders zur Best. in Eisen angewandt. — 2. *Durch Austreibung des Schwefelwasserstoffs.* a) *In verdünnten Säuren lösliche Sulfide.* — Man entwickelt den H_2S durch Behandeln mit verd. HCl oder H_2SO_4 und bestimmt denselben nach B, I, a. — Besondere Anwendung für die Best. im Eisen und Stahl (vgl. unter Schwefel XI, B, c; S. 382). — b) *In verdünnten Säuren unlösliche Sulfide.* — Durch Aufschließen des Sulfids α) *mit Eisenpulver* und Zers. des gebildeten FeS mit Säuren; GRÖGER; TREADWELL (*Ber.* **24**, (1891) 1937); — β) *mit metallischem Zinn und konz. Chlorwasserstoffsäure.* TREADWELL (*Ber.* **25**, (1892) 2377); — γ) *mit Wasserstoff*, welcher gemischt mit CO_2 über die erhitzte Substanz geleitet wird. ROLLET (*Dosage du soufre dans des produits de la métallurgie du fer, dans les minerais et dans les combustibles; Creusot*, 1897).

Volumetrisch. — 1. *Durch Austreibung des Schwefelwasserstoffs* und volumetrische Bestimmung desselben nach B, I, a, β. — Vgl. auch WEIL (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1487). — 2. *Mit Ferrisulfat* und volumetrische Best. des gebildeten Ferrosulfats mit *Kaliumpermanganat.* Vgl. MOHR-CLASSEN (*Lehrb. d. Titriermeth.* 7. Aufl. (1896) 260; HANUS (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 111). — 3. *Alkalimetrisch.* — Man führt das fein gepulverte Sulfid durch Schmelzen mit einer bestimmten Menge Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ in Sulfat über und titriert nach dem Auflösen in W. den Ueberschuß an Karbonat zurück. —

Kolorimetrisch. — 1. *Mit Cadmiumacetat.* — Man läßt den aus einer gewonnenen Menge Substanz mit Säuren entwickelten H_2S durch ein mit *Cadmiumacetat* getränktes Stück Baumwollenstoff von bestimmter Oberfläche gehen und bestimmt aus der Intensität der Gelbfärbung infolge B. von CdS die Menge H_2S. — Speziell angewandt für Best. im Eisen. WIBORGH (*Stahl und Eisen* **6**, (1886) 230). — 2. *Mit Silberblech.* — EGGERTZ (*Polyt. J.* **164**, (1862) 186). —

b) *In Wasser lösliche Sulfide und Hydrosulfide.* — I. *Gravimetrisch.* — Durch Oxydation und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure, durch Fällung mit Silbersalzlösungen oder Mercuricyanid, durch Austreiben des Schwefelwasserstoffs. — B, II, a, I, 2, a. — II. *Volumetrisch.* — Jodometrisch, vgl. auch TOPF (*Z. analyt. Chem.* **26**, (1887) 278). — Mit Kaliumarsenit, mit Silbernitrat. Vgl. auch LESTELLE (*Compt. rend.* **55**, (1862) 739); VERSTRAET (*Z. analyt. Chem.* **4**, (1865) 216). — Mit Ferrisulfat und Kaliumpermanganat, durch Austreiben des Schwefelwasserstoffs und volumetrische Best. desselben. —

c) *In Wasser lösliche Polysulfide.* — α) *Den gesamten Schwefel* bestimmt man durch Oxydation zu Schwefelsäure. — β) Der *dem normalen Sulfid entsprechende Schwefel* wird durch Austreibung als H_2S auf Zusatz von Säuren bestimmt. — γ) *Der überschüssige Schwefel* ergibt sich aus der Differenz oder kann nach der Abscheidung durch heiße HCl gravimetrisch ermittelt werden.

Vgl. auch Best. von Schwefel in Sulfiden, Eisen und Stahl, S. 382. —

IX. *Anwendung des Schwefelwasserstoffs.* — Vor allem in der Analyse; s. a. COOKE (*Chem. N.* 28, (1873) 64; *J. B.* **1873**, 195); DELFFS (*Ber.* **12**, (1879) 2182); CARNOT (*Ber.* **12**, (1879) Ersatz in der qualitativen Analyse durch $(NH_4)_2S_2O_3$ s. ORLOWSKY (*J. russ. phys. Ges.* **1**, 2158). (1883) 32; *Ber.* **16** (1883) 807); durch thioessigsaures Ammon s. SCHIFF u. TARUGI (*Ber.* **27**, (1894) 3437; *C.-B.* **1895**, 1, 358); durch Ammoniumdithiokarbonat $CO(SNH_4)_2$ s. VOGTHERR (*Ber. Pharm.* **8**, (1898) 228; *C.-B.* **1898**, 2, 827), widerlegt von KLIENS (*Ber. Pharm.* **8**, (1898) 289). — Dient zur Reinigung verschiedener Lsgg., z. B. der H_2SO_4, von Pb und As. — Der aus den Sodarückständen gewonnene H_2S wird entweder zu SO_2 oder vornehmlich nach dem CHANCE-CLAUS-Verfahren zu S verbrannt. — Anwendung der Sulfide als Beizen s. SCHMID (*Polyt. J.* **250**, (1883) 184; *J. B.* **1883**, 1785). — S. a. GOLDSMITH (*Journ. Franklin Inst.* **157**, (1904) 455; *C.-B.* **1904**, 2, 482). — Vgl. ferner bei den einzelnen Sulfiden.

B. Flüssiger und fester Schwefelwasserstoff.

I a. *Darstellung des flüssigen H_2S.* — 1. Man bringt in den geschlossenen kürzeren Schenkel einer im Winkel gebogenen starken Glasröhre konz. HCl, in den längeren Schenkel FeS, das man durch etwas zusammengewickelte Platinfolie von der Säure trennt, schmilzt zu, läßt die Säure zum FeS fließen und bringt nach ein oder zwei Tagen, wenn die Einw. vollendet ist, den kürzeren Schenkel in eine Kältemischung. FARADAY (*Phil. Trans.* **1823**, 160 u. 189). Das FeS muß durch mehrmaliges Glühen mit S von allem unverbundenen Fe befreit sein, sonst entwickelt sich H, welcher die Röhre zersprengt. NIEMANN (*Br.*

Arch. **36**, 189). — 2. Man schmilzt in eine Röhre Wasserstoffpersulfid ein, das sich allmählich in S und H_2S zersetzt. KEMP, LIEBIG, BUNSEN, GORUP-BESANEZ (s. Wasserstoffpersulfid). — 3. Man leitet H_2S in ein Rohr, welches durch Eintauchen in eine Mischung von festem CO_2 und Ae. abgekühlt ist. FARADAY (*Phil. Trans.* **1845**, 1, 170). — 4. Holzkohle wird mit trockenem H_2S in einer heberförmigen Röhre gesättigt und hernach diese an beiden Enden zugeschmolzen. Durch Erhitzen des längeren die Kohle enthaltenden Schenkels in einem Bade von sd. W. und Eintauchen des kürzeren in eine Kältemischung wird in letzterem das Gas zu einer Fl. verdichtet. MELSENS (*Phil. Mag.* [4] **46**, (1873) 410; *N. Arch. ph. nat.* **48**, (1873) 248; *Polyt. J.* **210**, (1873) 394; *Compt. rend.* **77**, (1873) 781; *J. B.* **1873**, 23).

Ib. *Darstellung des festen H_2S.* — Flüssiger H_2S erstarrt beim Einbringen in eine Mischung von CO_2 und Ae. im Vakuum. FARADAY.

II. *Eigenschaften.* a) *Eigenschaften des festen H_2S.* — Weiße, schneeartige, kristallinische M., schwerer als im fl. Zustande. FARADAY. — Schmelzp. —91°, OLSZWESKI (*Ann. Phys. Beibl.* **14**, (1890) 896); —82.9°. LADENBURG u. KRÜGEL (*Ber.* **33**, (1900) 637).

b) *Eigenschaften des flüssigen H_2S.* — Farblose, klare Fl., reagiert gegen Lackmus neutral, ANTONY u. MAGRI (*Gaz. chim.* **35**, (1905) 1, 206; *C.-B.* **1905**, 1, 1691); noch viel dünnflüssiger und weniger adhäsiv als Aether, FARADAY; ist die dünnste Flüssigkeit. NIEMANN.

Spez. Gewicht ungefähr 0.9, FARADAY; 0.91 bei 18.5°, BLECKRODE (*Proc. R. S.* **37**, (1884) 339; *J. B.* **1884**, 284); 0.86 beim Sdp., DE FORCRAND u. FONZES-DIACON (*Compt. rend.* **134**, (1902) 281; *C.-B.* **1902**, 1, 559); 0.964 beim Sdp., MC. INTOSH u. STEELE (*Proc. R. S.* **73**, (1904) 450; *C.-B.* **1904**, 2, 398). — Temperaturkoeffizient der Viskosität 1.10; zeigt keine Assoziation. MC. INTOSH u. STEELE.

Lichtbrechende Kraft ist stärker als die des Wassers, FARADAY, der SO_2 und des NH_3. NIEMANN. Brechungsindex für Na-Licht und 20° = 1.374, DECHANT (*Monatsh. Chem.* **5**, (1884) 615; *J. B.* **1884**, 285); bei 18.5° = 1.384; bei 12.5° = 1.380; für Sonnenlicht bei 18.5° = 1.390; $\frac{n-1}{d} = 0.429$; $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} = 0.262$, BLEEKRODE (*Proc. R. S.* **37**, (1884) 339; *J. B.* **1884**, 284). —

Kritische Daten.

Krit. Temp.	Krit. Druck	
+100.2°	92.0 Atm.,	DEWER (*Phil. Mag.* [5] **18**, (1884) 210; *J. B.* **1884**, 325); GUYE (*Arch. sc. phys. nat.* [3] **23**, (1890) 204; *J. B.* **1890**, 125).
100°	88.7 „	OLSZWESKI (*Bull. de l'Acad. de Krakau* **1890**, 57; *Ann. Phys. Beibl.* **14**, (1890) 896; *J. B.* **1890**, 477).
100°	90 „	LEDUC u. SACERDOTE (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 40; *J. B.* **1898**, 24).

Kritischer Koeffizient $= \frac{\text{Krit. absolute Temp.}}{\text{Krit. Druck}} = 4.0$, DEWAR, GUYE.

Verflüssigung tritt bei folgenden Tempp. und Drucken ein, FARADAY (*Ann.* **56**, (1845) 156):

Temp.	Druck	Temp.	Druck
—70°	1.09 Atm.	—18.9°	5.96 Atm.
—50°	2.00 „	— 3.33°	6.36 „
—40°	2.86 „	+ 8.89°	13.70 „
—31°	3.95 „	+11.11°	14.60 „

Temp.:	0	+18.2	+50	+52	+100°
Druck:	10.25	16.95	35.56	37.17	88.7 Atm. OLSZWESKI.

Gefrierpunkt: —85°, FARADAY. *Siedepunkt:* —73°, FARADAY; —61.8° bei 755 mm., REGNAULT (*Mém. de l'Acad.* **26**; *J. B.* **1863**, 70); —63.5°, OLSZWESKI; —60.4° bei 755.2 mm., LADENBURG u. KRÜGEL (*Ber.* **33**, (1900) 637); —61.6° bei 760 mm., DE FORCRAND u. FONZES-DIACON (*Compt. rend.* **134**, (1902) 281; *C.-B.* **1902**, 1, 559); —60.1°, MC. INTOSH u. STEELE (*Proc. R. S.* **73**, (1904) 450; *C.-B.* **1904**, 2, 398). —

Verdampft langsam, ohne zu kochen. ANTON u. MAGRI (*Gaz. chim.* **35**, 1, 206; *C.-B.* **1905**, 1, 1691). Der *Dampfdruck* beträgt bei den

Tempp.	—84.0	—78.4	—73.3	—69.1	—62.2°
	193	270	364	456	676 mm.

Mc. Intosh u. Steele.

Molekulare *Verdampfungswärme* = 4.23 Kal. de Forcrand u. Fonzes-Diacon.

Ist in *elektrischer* Beziehung ein sehr schlechter Leiter, Bleekrode (*Ann.* (*Wied.*) **3**, (1878) 161; *J. B.* **1878**, 148), ein Isolator, Antony u. Magri.

Flüssiger H_2S als Lösungsmittel. — Besitzt großes Lösungs-, geringes Dissoziationsvermögen, s. Antony u. Magri. Löst in der Wärme S, der beim Erkalten in durchsichtigen gelben Warzen anschießt. Niemann. — In fl. H_2S sind Metallsalze nur spurenweise l.; HCl und HBr ll., jedoch ohne Leitfähigkeit; eine Anzahl organischer Verbb. (Aminsalze, Säureamide, gewisse N-haltige Alkaloide, Ketone, Aether, Methylalkohol, Phenole, Säuren, Ester) ll. zu elektrisch leitenden Lsgg. Archibald u. Intosh (*Proc. R. S.* **73**, (1904) 454); s. auch Walker, Intosh u. Archibald (*Proc. Chem. Soc.* **20**, (1904) 134; *J. Chem. Soc.* (*London*) **85**, (1904) 1098). — $AlCl_3$ gibt mit fl. H_2S bei —70° $AlCl_3,H_2S$, das bei —45° in $2AlCl_3,H_2S$ übergeht. Baud (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1429; *C.-B.* **1902**, 2, 249).

II. Wasserstoffpersulfid, H_2S_5 oder H_4S_5.

Scheele. *Von der Luft und dem Feuer* **153**.
Berzelius. *Lehrb.* 2, 218.
Thénard. *Ann. Chim. Phys.* **48**, (1831) 79; *Schw.* **64**, 231; *Ann. Pharm.* 2, (1832) 11; *N. Tr.* **25**, 2, 198.
Liebig. *Ann. Pharm.* 2, (1832) 27; **18**, (1836) 170.
Sabatier. *Compt. rend.* **91**, (1880) 53; *J. B.* **1880**, 110; *Compt. rend.* **100**, (1885) 1346, 1585; *Ber.* **18**, (1885) 403, 492.
Rebs. *Ann.* **246**, (1888) 356; *Ber.* **21**, (88) 596. —

I. *Geschichtliches.* — Wasserstoffpersulfid wurde 1777 von Scheele entdeckt bei Zers. eines Polysulfides mit HCl. Berthollet, der das Prod. zuerst näher untersuchte, gab ihm die Formel H_3S_5, Thénard (*Ann. Chim. Phys.* **47**, (1831) 79) in Analogie mit H_2O_2 die Formel H_2S_2. Ramsay (*J. Chem. Soc.* (*London*) [2] **12**, (1874) 857) analysierte die aus verschiedenen Polysulfiden erhaltenen Prodd. und fand Zahlen entsprechend den Formeln H_2S_7 bis H_2S_{10}. A. W. Hofmann (*Ber.* **1**, (1868) 189; *J. B.* **1868**, 157) stellte die Strychninverbindung $C_{21}H_{22}N_2O_2,H_2S_3$ (s. u.) und daraus ein Prod. von der Formel H_2S_3 dar. Nach Sabatier (*Compt. rend.* **91**, (1880) 53) variiert das aus Calciumpolysulfid und HCl gewonnene Wasserstoffpersulfid in der Zus. zwischen H_2S_6 und H_2S_{10}. Derselbe (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1346; *Ber.* **18**, (1885) 403) erhielt durch Destillation dieser Verbb. unter vermindertem Druck ein Prod. von der Zus. H_4S_5. Rebs (*Ann.* **246**, (1888) 356; *Ber.* **21**, (1888) 596) fand, daß aus Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4, Na_2S_5, und ebenso bei Anwendung der verschiedenen Polysulfide von K und Ba, durch Zers. mit gekühlter HCl ein Oel, das in allen Fällen der Formel H_2S_5 entspricht, erhalten wird.

II. *Bildung.* — Bei der Zers. wäßriger Polysulfidlsgg. der Alkalien und alkal. Erden durch überschüssige Säure.

III. *Darstellung.* — 1. Durch Eingießen einer Polysulfidlsg. in HCl. Wird umgekehrt die Säure in die Polysulfidlsg. eingetragen, so bildet sich kein Wasserstoffpersulfid, sondern die Rk. verläuft nach $CaS_5 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S + S_4$. a) Man gießt die konz. wss. Lsg. von Kaliumpolysulfid, durch Schmelzen von K_2CO_3 mit überschüssigem S erhalten, in kleinen Anteilen in ein laues Gemisch von HCl und Wasser. Berzelius; $K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S_5$. — Zur Bereitung der Alkalipolysulfidlösung erhitzt Liebig 2 T. K_2CO_3 mit 1 T. S bis zum glühenden Fluß, löst die erkaltete M. in W., sättigt sie in der Siedehitze mit S und filtriert. — b) Man kocht 1 T. gebrannten und gelöschten Kalk mit 2 T. Schwefel und 16 T. Wasser, und gießt die erkaltete und filtrierte Lsg. in überschüssige verdünnte HCl. — Thénard kocht den Kalk mit überschüssigem S längere Zeit, und gießt das Filtrat langsam unter Umrühren, in ein Gemisch von 1 T. käuflicher HCl und 2 T. Wasser. — Liebig kocht 1 T. Kalk mit 1 T. S und 16 T. W., und gießt das Filtrat auf einmal in das halbe Vol. eines Gemisches von 2 T. rauchender HCl und 1 T. W. — Da die HCl nicht bloß das Kaliumpolysulfid zersetzt, sondern zugleich das CaS_2O_3 und da die frei gewordene $H_2S_2O_3$ allmählich in K_2SO_3 und S zerfällt, so mischt sich letzterer

dem niederfallenden Wasserstoffpersulfid bei. Daher ist nach THÉNARD das zuerst niederfallende Wasserstoffpersulfid flüssiger, als das sich später absetzende. — Nach BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, (1857) 450) ist es daher zur Bereitung reinen Wasserstoffpersulfides erforderlich, ein Alkalipolysulfid anzuwenden, welches bei völligem Abschluß der Luft durch Sättigen von Kalilösung mit H_2S, Hinzufügen einer gleichen Menge von Kalilösung und Auflösen von S in der so erhaltenen K_2S-Lsg. dargestellt ist. — Bei beiden Arbeitsmethoden scheidet sich das Wasserstoffpersulfid in feinen, die Flüssigkeit milchig trübenden Tropfen aus, die sich auf dem Boden zu einer öligen Fl. vereinigen. THÉNARD nimmt die Fällung in einem Trichter vor, dessen Schnabel mit einem Pfropf versehen ist, um das gefällte Wasserstoffpersulfid ablassen zu können. — 2. Durch Mischen von alkohol. Ammoniumpolysulfid mit kalt gesättigter alkohol. Strychninlsg. erhält man eine kristallinische Verb. von Wasserstoffpersulfid mit Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2,H_2S_3$, die bei der Zers. mit konz. H_2SO_4 ein Wasserstoffpersulfid von der Zus. H_2S_3 liefert. A. W. HOFMANN (*Ber.* **1**, (1868) 189; *J. B.* **1868**, 157); s. a. SCHMIDT (*Bull. Soc.* (*Paris*) **26**, (1876) 218).

IV. *Physikalische Eigenschaften.* — Gelbes durchsichtiges Oel, bei möglichst geringem Schwefelgehalt von der Konsistenz eines flüchtigen, bei größerem von der eines fetten Oels, THÉNARD; hellgelbes, leichtflüssiges Oel. REBS (*Ann.* **246**, (1888) 356; *Ber.* **21**, (1888) 596). — Riecht eigentümlich, schwefelartig widrig, reizt Nase und Augen. Schmeckt süß und bitter und färbt Zunge und Speichel weiß. Einige Tropfen auf die Haut gebracht, entfärben und verändern sie. THÉNARD. — Entfärbt im Moment seiner Fällung (nach 1, b) in die milchige Fl. gebrachtes Lackmuspapier. THÉNARD. — Entfärbt Lackmustinktur und Indigolösung. Bei letzterer stellt sich die Farbe auch bei Luftabschluß infolge der allmählichen Zers. des Wasserstoffpersulfides langsam wieder her, daher rascher beim Erwärmen und bei Zusatz von Alkalien, so wie der unten angeführten Stoffe, welche die Zers. des Wasserstoffpersulfides bewirken. Bei beiden stellt sie sich durch Einw. der Luft langsam wieder her und rascher durch oxydierende Agentien, wie Ozon, Cl. Br, J, $KMnO_4$ und überhaupt sämtliche „Ozonide," durch Wasserstoffperoxyd bei Zusatz von etwas $FeSO_4$, durch verschiedene Metallsalze, z. B. $CuSO_4$, $MnSO_4$, $NiSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, durch H_3PO_4 und H_3AsO_4; HNO_3 und H_2SO_4 wirken wenig, HCl gar nicht. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 270; *J. B.* **1855**, 313; *J. prakt. Chem.* **92**, (1864) 145; *J. B.* **1864**, 146).

Spez. Gew. bei größerem Schwefelgehalt 1.769, THÉNARD; 1.71 bei 15°. REBS. — Läßt sich unter einem Druck von 40 bis 100 mm bei 60 bis 85° destillieren. Im Destillationsgefäß hinterbleibt eine leuchtend gelbe Fl. von angreifendem Geruch. Der Dampf geht zunächst farblos über, zers. sich dann unter Schwefelausscheidung; gegen 90° gehen rötliche Tropfen über. Die Analyse des Destillates ergab für mit H_2S verbundenen S, 57.9 %; 59.2 %; Mittel: 58.5 %; entsprechend einer Formel zwischen H_2S_2 und H_2S_3, etwa H_4S_5. H_2S_2 ist wahrscheinlicher als H_2S_3, indem durch Zers. stets ein kleiner Ueberschuß an S da sein wird. Außerdem enthält H_4S_5 auch noch H_2S, den man durch Druckverminderung entfernen kann. SABATIER (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1346 und 1585; *Ber.* **18**, (1885) 403 und 492).

Bildungswärme: H_2S (Gas) + S_{n-1} (fest) = H_2S_n . . . —5.300 Kal.; $H_2 + S_n$ (fest) = H_2S_n . . — 0.700 Kal. (n = 6 bis 10). SABATIER (*Compt. rend.* **91**, (1880) 53; *J. B.* **1880**, 110). —

Magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes für H_2S_2, bezogen auf Na-Licht R = 1.743; Brechungsindex n = 1.8850; $v = \frac{R}{n^2(n^2-1)} = 0.192$. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 5; *J. B.* **1877**, 190).

V. *Chemisches Verhalten.* — 1. Wasserstoffpersulfid zersetzt sich allmählich unter H_2S-Entw. und Schwefelausscheidung, wobei es immer trüber und steifer und zuletzt fest wird. — Es ist beständiger, wenn es Schwefel und H_2S gelöst enthält; sein Zerfall wird durch Wärme und Licht, feste Partikelchen und poröse Körper wie Platinmohr, Holzkohle, durch Alkalien, W., A., Ae., in geringerem Maße durch J, Br, $KMnO_4$ begünstigt. Ganz ohne Wrkg. sind trockene Luft, trockener H und konz. Säuren; in mit Schwefel

gesättigtem CS_2, C_6H_6, $CHCl_3$ ist es ohne Zers. löslich. Sabatier. — Die Zers. erfolgt rascher bei 60 und noch rascher bei 100°. Thénard. — Auch das in eine Glasröhre eingeschmolzene Wasserstoffpersulfid zersetzt sich in drei Wochen vollständig in durchsichtige Schwefelkristalle und in farblosen fl. H_2S. Kemp (*Phil. Mag. J.* 7, 444; *Ann. Pharm.* 28, (1838) 170). Liebig. — Die Zers. in der zugeschmolzenen Röhre erfolgt nur bei Ggw. von etwas W.; ist daher dem Wasserstoffpersulfid ein wenig $CaCl_2$ zugefügt. so läßt es sich in der Röhre unzersetzt aufbewahren. Bunsen (*Pogg.* 46, (1839) 103). S. a. Rebs. — Säuren hindern die Zers.; unter wss. HCl bleibt das Wasserstoffpersulfid in offenen Gefäßen lange Zeit unverändert. Selbst beim Kochen mit einer wss. Säure erfolgt die Zers. langsam; nachdem der meiste H_2S entwichen ist, reizen die Dämpfe Nase und Augen eigentümlich. Berzelius. — Umgekehrt wird die Zers. durch folgende Körper beschleunigt: 1. Pulver von Kohle, SiO_2, MnO_2, Kermes, Bleiglanz, Schwefelgold, Au, Pt und anderen Metallen, so wie von Zucker, Stärkmehl oder Fibrin, welche sehr schwach wirken. Thénard. Diese Pulver, namentlich SiO_2 und Kermes, bewirken nur da, wo sie das Wasserstoffpersulfid berühren, eine schwache Gasentw., und, vorher befeuchtet, gar keine. Liebig. — 2. Gepulvertes oder in W. gel. K_2S_5 veranlaßt sehr heftige Schwefelwasserstoffentw. und rasche Absonderung von Schwefel. Thénard. Die Auflösung der Schwefelleber in A. bewirkt die Zers. ohne Entw. von H_2S. Liebig. — 3. Pulver von KOH, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ oder MgO, sowie wss. NH_3 oder KOH. (Dieses wird dadurch nach Berzelius' früherer Beobachtung zu K_2S.) Dieselben bilden vielleicht zuerst Schwefelmetall und dieses wirkt dann zersetzend. Thénard. Die rasche Zers. von Wasserstoffpersulfid durch Alkalien beruht auf einer sehr unbeständigen Verb. desselben mit Schwefelalkali, die durch W. und Wärme gespalten wird. Sabatier. — Reagiert mit alkoholischem KSH nach $2KSH + H_2S_5 = K_2S_5 + 2H_2S$. Drechsel (*J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 20; *J. B.* **1871**, 211). — Mit wenig KOH entwickelt das Wasserstoffpersulfid H_2S, mit überschüssiger verwandelt es sich sogleich in weichen schwammigen S, nur wenige Gasblasen liefernd. In überschüssigem wss. NH_3 wird es sogleich unter Aufblähen und Knistern zu sprödem, blasigem S; die Fl. hält Ammoniumpolysulfid. Liebig. — 4. Mit fein gepulvertem $CaCl_2$ gemengt, bläht es sich heftig auf, und wird nach einiger Zeit fest; verwittertes Glaubersalz wirkt langsamer, kristallisiertes gar nicht. Einige der genannten Substanzen wirken wohl durch Wasserentziehung. Liebig. — 5. Wasser, mit Wasserstoffpersulfid geschüttelt, nimmt etwas H_2S daraus auf und wird milchig. Aehnlich scheint A. zu wirken. Ae. löst es zuerst auf, setzt aber bald weiße Kristallnadeln von S ab, die beim Trocknen gelb werden. Thénard. — Das aus K_2S_5 dargestellte H_2S_5 ist unl. in W., A., Ae., Bzl., Chlf.; es zers. sich mit Nitrobenzol und Anilin. Drechsel (*J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 20; *J. B.* **1871**, 211). — In Berührung mit Ae., langsamer Essigäther, Aethyl- oder Amylalkohol wird das der Formel H_2S_2 nahe kommende Wasserstoffpersulfid unter Abscheidung der perlmutterartigen Modifikation des Schwefels zers.; das gewöhnliche, schwefelhaltige löst sich ohne unmittelbare Zersetzung. H_2S_2, mit reinem oder H_2S-gesättigten W. übergossen, bedeckt sich mit einer milchigen Schicht, die in CS_2 unl., aber in Ae. lösl. S enthält; intermediär bildet sich ein Hydrat von H_2S_2. Sabatier. — 2. Wasserstoffpersulfid läßt sich durch ein Kerzenlicht entzünden und verbrennt mit blauer Schwefelflamme. — 3. Ag_2O oder Au_2O_3 erglühen in Berührung mit Wasserstoffpersulfid unter B. von Wasser und Reduktion des Metalls. Thénard. Ag_2O geht hierbei in Ag_2S über. Liebig. — 4. Wasserstoffpersulfid verbindet sich mit Strychnin (s. Darst. 2). A. W. Hofmann.

VI. *Konstitution der Sulfide, der Polysulfide und des Wasserstoffpersulfids.* — Alle Monosulfide und die bei weitem größte Anzahl der bekannten Polysulfide der Metalloide und Metalle, ferner die Sulfosalze und basischen Doppelsulfide, die Oxysulfide von Cr, U, Mn und V werden so aufgefaßt, daß in ihnen nur divalenter Schwefel enthalten sei, dessen Atome unter sich nicht verbunden sind, entsprechend der allgemeinen Formel: $R_nS_{\frac{n}{2}}$. In den Polysulfiden der Alkali- und Erdalkalimetalle und den Oxysulfiden des Ca sollen die divalenten Schwefelatome untereinander verbunden sein. Sie unterscheiden sich von den Polysulfiden der übrigen Metalle durch ihr Verhalten gegen Säuren, mit denen sie Wasserstoffpersulfid geben, während die übrigen, — wenn sie überhaupt angegriffen werden, — entweder H_2S und einfache Umsetzungsprodukte oder unter Ausscheidung von S niedrigere Sulfide, aber kein Wasserstoffpersulfid liefern. — Geuther (*Ann.* 224, (1884) 201) hält den S für konstant divalent und mit beiden Affinitäten an das Metall gebunden unter Annahme einer Maximalvalenz und partieller Valenzen der mit dem S verbundenen Elemente. Die Konstitution der Polysulfide ist analog derjenigen der Polyoxyde.

$R_2S_2: S = \overset{III}{R} - S - \overset{I}{R}$ $R_2S_3: S = \overset{III}{R} - S - \overset{III}{R} = S$ oder $S_2 \equiv \overset{V}{R} - S - \overset{I}{R}$

$R_2S_4: \overset{V}{R} \begin{smallmatrix} = S \\ = S \\ - S - \overset{III}{R} = S \end{smallmatrix}$ $R_2S_5: \overset{V}{R} \begin{smallmatrix} = S \\ = S \\ - S - \overset{V}{R} \begin{smallmatrix} = S \\ = S \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$ (R = H, K, Na)

Für Ba, Sr und Ca nimmt GEUTHER in den Persulfiden (und Peroxyden) die Maximalvalenz X und die partiellen Valenzen VIII, VI, IV und II an. —

Nach DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 20; *J. B.* **1871**, 212) besitzt H_2S_5 analoge Konstitution wie H_2SO_4: $(S^{VI}S_2) \begin{smallmatrix} S''H \\ S''H \end{smallmatrix}$ analog $(S^{VI}O_2) \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$; ebenso wie H_2SO_4 das Hydrat von SO_3 ist, ist auch H_2S_5 als Hydrat von S_4 aufzufassen: $(S^{VI}S_2)S''$ analog $(S^{VI}O_2)O$; die Zersetzung von H_2S_5 zu H_2S und S_4 ist also Anhydridbildung. — Auch JONES (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 461; *J. B.* **1880**, 282) bezeichnet Na_2S_5 als „Tetrathiosulfat" = $S.S_4.Na_2$. Die bei verschiedenen Gelegenheiten erhaltenen, mit dunkelgrüner Farbe löslichen Substanzen glaubt er als Di- oder Trithiosulfat ansprechen zu dürfen. — BÖTTGER (*Ann.* **223**, (1884) 342; *Ber.* **17**, (1884) 308) schließt dagegen aus der Umsetzung des Natriumpentasulfides beim Kochen mit $Pb(OH)_2$ zu PbS und $Na_2S_2O_3$, daß Na_2S_5 nicht als Na_2SO_4, in dem Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, aufzufassen ist. — Dasselbe beobachtete GEUTHER (*Ann.* **226**, (1885) 232; *Ber.* **17**, (1884) 602) bei der Einw. von Ag_2O; hierbei entsteht durch Reaktion zwischen Ag_2O und fein verteiltem Schwefel auch noch H_2SO_4. — Aus der Bildung von Monosulfid und Thiosulfat, die zwischen allen Polysulfiden und K_2SO_3 in gleich starkem Maße stattfindet, ferner aus der Tatsache, daß alle Polysulfide mit Aethylbromid und -jodid nur Aethylbisulfid geben, folgern SPRING u. DÉMARTEAU, daß ein Schwefelatom in den Polysulfiden anders und fester als die übrigen gebunden ist, entsprechend der Formel $Na_2S = S$. — Dagegen nimmt BLANKSMA (*Rec. trav. chim. Pays. Bas* **20**, (1900) 146; *C.-B.* **1901**, 1, 1366) eine gleichmäßige kettenförmige Bindung der Schwefelatome an: Na.S.S.Na; Na.S.S.S.Na; Na.S.S.S.S.Na; Na.S.S.S.S.S.Na. — KÜSTER u. HEBERLEIN (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 53) fassen die Polysulfide als Salze der komplexen Schwefel-Schwefelwasserstoffsäuren auf: $H_2 = S = S$; $H_2 = S.S_2$; $H_2 = S.S_3$ usw.

SCHWEFEL UND SAUERSTOFF; SCHWEFEL, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Uebersicht über die in diesem Abschnitte abgehandelten Verbindungen. — Mit Bestimmtheit sind vier Oxyde des Schwefels bekannt, von denen drei mit Wasser Säuren bilden; im ganzen existieren, abgesehen von den Anhydridsäuren, neun genau erforschte Sauerstoffsäuren als solche oder in Form von Derivaten:

Oxyde		Säuren	
		(H_2SO_2	Sulfoxylsäure).
		$H_2S_2O_4$	Hydroschweflige Säure.
S_2O_3	Schwefelsesquioxyd	—	
SO_2	Schwefeldioxyd	H_2SO_3	Schweflige Säure.
		($H_2S_2O_5$	Pyroschweflige Säure).
SO_3	Schwefeltrioxyd	H_2SO_4	Schwefelsäure.
		($H_2S_2O_7$	Pyroschwefelsäure).
S_2O_7	Schwefelheptoxyd	$H_2S_2O_8$	Ueberschwefelsäure, Perschwefelsäure.
		(H_2SO_5	CARO'sche Säure, Sulfomonopersäure).
		($H_2S_2O_2$	Thionschweflige Säure).
		$H_2S_2O_3$	Thioschwefelsäure, Unterschweflige Säure.
		$H_2S_2O_6$	Dithionsäure.
		$H_2S_3O_6$	Trithionsäure.
		$H_2S_4O_6$	Tetrathionsäure.
		$H_2S_5O_6$	Pentathionsäure.
		($H_2S_6O_6$	Hexathionsäure).

A. Sulfoxylsäure. H_2SO_2.

Bernthsen. *Ber.* **38**, (1905) 1051.
Bazlen. *Ber.* **38**, (1905) 1063.

Nur als Aldehyd-Derivat bekannt. Durch Spaltung von Formaldehydhydrosulfit entsteht neben Formaldehydbisulfit CH_2O, $NaHSO_3$,H_2O die Verb. CH_2O, $NaHSO_2$,$2H_2O$. Baumann, Thesmar u. Frossard (*Revue Générale des Matières Colorantes* 8, (1904) 353); Reinking, Dehnel u. Labhardt (*Ber.* 38, (1905) 1069). — Dieser Verb. liegt die Säure H_2SO_2 zugrunde, die Schützenberger als hydroschweflige Säure bezeichnete. Nachdem der Name hydroschweflige Säure endgültig für die Verb. $H_2S_2O_4$ (s. d.) festgelegt worden war, erhielt die neue Verb. den Namen Formaldehydsulfoxylsäure und die hypothetische neue Säure des Schwefels den Namen *Sulfoxylsäure.* Bernthsen (*Ber.* 38, (1905) 1051). — Das Formaldehydnatriumsulfoxylat entsteht auch durch Behandeln von Formaldehydbisulfit mit Zn und Säure unter Anwendung der doppelten Menge Reduktionsmittel als zur Ueberführung der darin enthaltenen SO_2 in Hydrosulfit erforderlich ist; Reinking, Dehnel u. Labhardt; ferner durch Einw. von 1 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. Hydrosulfit bei Anwesenheit von NaOH. Analog entstehen die anderen Aldehydsulfoxylate, die alle mit Ausnahme des Benzaldehyd-Derivates in W. ll. sind. Bazlen (*Ber.* **38**, (1905) 1063).

Konstitution. — $R.CH\langle{}^{OH}_{O.SONa}$ Reinking, Dehnel u. Labhardt; oder aufzufassen als inneres Anhydrid der („Ortho"-)Sulfoxylsäure $H.S{\equiv}(OH)_3$ [H.S—OH, —OH, —OH], d. h. als $Na.S\langle{}^{O-CH_2}_{O}\rangle$ [Na.S—O—CH₂ mit S—O—CH₂-Ring]. Bazlen.

B. Hydroschweflige Säure. $H_2S_2O_4$.

Schützenberger. *Compt. rend.* **69**, (1869) 196; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **12**, (1869) 123; [2] **19**, (1873) 152; [2] **20**, (1873) 145; *Compt. rend.* 92, (1881) 875; **93**, (1881) 151; *Ber.* **14**, (1881) 1199 und 2228.
Bernthsen. *Ber.* **14**, (1881) 438 und 2228; *Compt. rend.* **93**, (1881) 74 und 388; *Ann.* **208**, (1881) 142; **211**, (1882) 285; *Ber.* **15**, (1882) 921; 38, (1905) 1048.
Bernthsen u. Bazlen. *Ber.* **33**, (1900) 126.
Bazlen. *Ber.* **38**, (1905) 1067.
Nabl. *Monatsh. Chem.* **20**, (1899) 679.
Brunck. *Ann.* **327**, (1903) 240; *J. B.* **1903**, 338; *C.-B.* **1903**, 1, 1292; *Ann.* **336**, (1904) 281; *C.-B.* **1905**, 1, 10.

I. *Geschichte und Formel.* — Berthollet, Fourcroy u. Vauquelin bemerkten zuerst, daß sich gewisse Metalle in wss. H_2SO_3-Lsg. ohne Wasserstoffentw. auflösen. Schönbein (*Verh. der Basler Naturf.-Ges.* **1852** u. **1858**; *Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss., Wien,* **1853** u. **1854**) stellte fest, daß die entstehende gelbe Fl. stark reduzierende und Indigo gegenüber bleichende Eigenschaften besitzt, und daß sich das Zinksalz einer nicht weiter erkannten, weniger Sauerstoff als H_2SO_3 enthaltenden Säure bildet, s. Schär (*Ber.* **27**, (1894) 2714).

Schützenberger (*Compt. rend.* **60**, (1869) 196; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **12**, (1869) 123; [2] **19**, (1873) 152; [2] **20**, (1873) 145) legte dem bei Einw. von Zn auf $NaHSO_3$ entstehenden Salz die Formel $NaHSO_2$ bei und formuliert: $2SO_2 + Zn + H_2O = H_2SO_2 + ZnSO_3$; $3NaHSO_3 + Zn = NaHSO_2 + Na_2SO_3 + ZnSO_3 + H_2O$. Die von Schützenberger aus der Tatsache, daß das Na-Salz nur ein Atom Na enthält, abgeleitete Formel H-O-SHO wurde bestätigt von Blomstrand (*Ber.* **3**, (1870) 959), welcher die reduzierenden Eigenschaften der Säure durch Annahme einer aldehydartigen Bindung des intraradikalen H-Atomes erklärt: $H.O.S\langle{}^{O}_{H} + O = H.O.S.OOH$. — Nach Bernthsen (*Ber.* **14**, (1881) 438) verbraucht 1 Atom S als Hydrosulfit 3 Atome J zur B. von H_2SO_4. Das unbekannte Anhydrid entspricht daher der Oxydationsstufe S_2O_3, nicht SO. Durch Analyse ergibt sich das Atomverhältnis 1S : 1Na

und als einfachste Formel $NaSO_2$. Wegen des durchgängig zweibasischen Charakters der Sauerstoffsäuren des S ist die doppelte Formel $Na_2S_2O_4$ anzunehmen und die Reaktionsgleichung: $4NaHSO_3 + Zn = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2H_2O$, bzw. bei Anwesenheit freien SO_2 nach BERNTHSEN und BAZLEN (*Ber.* **33**, (1900) 126): $2NaHSO_3 + SO_2 + Zn = Na_2S_2O_4 + H_2O + ZnSO_3$. — Diskussion zwischen SCHÜTZENBERGER u. BERNTHSEN s. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **92**, (1881) 875; **93**, (1881) 151; *Ber.* **14**, (1881) 1199 u. 2228); BERNTHSEN (*Ber.* **14**, (1881) 2228; **15** (1882) 921; *Ann.* **208**, (1881) 142; **211**, (1882) 285; *Compt. rend.* **93**, (1881) 74 u. 388).

Von DIXON (*Phil. Mag.* [5] **21**, (1886) 127; *J. B.* **1886**, 323); GROSSMANN (*J. Soc. chem. Ind.* **17**, (1898) 1109; *J. B.* **1898**, 396); PRUDHOMME (*Bull. Soc.* (*Mulhouse*) **70**, (1899) 216; *Revue Générale des Matières Colorantes* 9, (1905) 1; *Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **33/34**, (1905) 129); BAUMANN, THESMAR und FROSSARD (*Revue Générale des Matières Colorantes* 8, (1904) 353; *Bull. Soc.* (*Mulhouse*) **74**, 348; *C.-B.* **1905**, 1, 795) wurden die Formeln H_2SO_2 und $NaHSO_2$ verteidigt; widerlegt von BERNTHSEN und BAZLEN (*Ber.* **33**, (1900) 126); BERNTHSEN (*Ber.* **38**, (1905) 1048).

Entscheidend zugunsten der Formeln $H_2S_2O_4$ und $Na_2S_2O_4$ war die Darst. des festen, analysenreinen Zn-Salzes durch NABL (*Monatsh. Chem.* **20**, (1899) 679), des Na-Salzes durch BERNTHSEN und BAZLEN (*Ber.* **33**, (1900) 126) und die Synthese verschiedener Hydrosulfite aus SO_2 und Metallhydrür durch MOISSAN (*Compt. rend.* **135**, (1902) 647; *C.-B.* **1902**, 2, 1354). Bestätigung der Formel $H_2S_2O_4$ durch J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 45; *Habilitations-Schrift Breslau* **1903**; *C.-B.* **1903**, 1, 686; 2, 480).

II. *Nomenklatur.* — Von dem Entdecker SCHÜTZENBERGER wurde der Name „hydroschweflige Säure" aufgestellt. ROSCOE (ROSCOE und SCHORLEMMER, *Lehrbuch der Chemie, Braunschweig* 1877 bis 1879) und v. WAGNER (*Polyt. Journ.* (DINGLER) **225**, (1877) 383), schlugen den Namen „unterschweflige Säure" vor, da die Bezeichnung der Salze als „Hydrosulfite" zu Verwechslungen mit den sauren Sulfiten führt. Für die Säure $H_2S_2O_3$ gebrauchen sie den schon vielfach angewandten Namen „Thioschwefelsäure". — BERNTHSEN (*Ann.* **208**, (1881) 161) schließt sich der ersten Benennung an.

III. *Bildung.* — 1. Beim Auflösen von Zn in wss. H_2SO_3. SCHÜTZENBERGER; ebenso wirkt Cu. CAUSSE (*Bull. Soc.* (*Paris*) **45**, (1886) 3). — Die anfängliche Einw. von Zn auf wss. H_2SO_3 verläuft fast allein nach: $Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$. Die dunkelgelbe Färbung verschwindet beim Schütteln schon nach 2 bis 3 Minuten ohne S-Ausscheidung. Beim Stehenlassen ohne Schütteln scheidet sich leicht S oder ZnS oder beides (auch $ZnSO_3$?) ab. Die farblose Flüssigkeit bleibt auch nach stundenlangem Stehen klar, gibt auf Zusatz schon eines Tropfens verdünnter NaOH einen nicht verschwindenden Nd. einer Zn-Verbindung; enthält also keine freie $H_2S_2O_4$, sondern wesentlich ZnS_2O_4. Die von MITSCHERLICH, RISLER-BEUNAT, FORDOS und GELIS u. a. als Resultate der Rk. von Zn auf SO_2 beschriebenen Zn-Salze von H_2SO_3, H_2SO_4, $H_2S_2O_3$, H_2S, $H_2S_3O_6$, $H_2S_5O_6$ (?) entstehen sekundär aus ZnS_2O_4 durch langsame spontane Umwandlung, Einfluß des Luftsauerstoffs, und auch wohl des eventuellen Überschusses an SO_2. BERNTHSEN (*Ann.* **208**, (1881) 142). — 2. Beim Einleiten von H_2S und SO_2 in W. neben $H_2S_4O_6$. SPRING (*Bull. Akad. Belg.* **2**, (1878) 45, Nr. 5; *J. B.* **1878**, 206). — 3. Intermediär bei Reduktion von SO_2 durch H_3PO_2. MAQUENNE (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **3**, (1890) 401). — 4. In Verb. mit Alkali beim Auflösen von Zn in $NaHSO_3$-Lsg., SCHÜTZENBERGER; ebenso wirken Fe und Mangan. CAUSSE. — 5. Bei Elektrolyse wäßriger $NaHSO_3$-Lsg. SCHÜTZENBERGER. — 6. Intermediär bei andauernder Einw. von SO_2 auf Alkalisulfide. VOLLHARD. (*Ber.* **20**, (1887) 803).

IV. *Darstellung.* — Kann in freiem Zustande nur in wss. Lsg. für einige Augenblicke erhalten werden. — 1. Durch Zers. des Na-Salzes mit verd. H_2SO_4 oder Oxalsäure, SCHÜTZENBERGER; aus dem Ca-Salz durch Fällung mit H_2SO_4, Oxalsäure oder H_3PO_4. ENGLERT und BECKER (*Polyt. J.* **262**, (1886) 186; *J. B.* **1886**, 2123). — 2. Durch Elektrolyse einer wss. SO_2-Lsg. mit schwachem Strom am negativen Pol. GUEROUT (*Compt. rend.* **85**, (1877) 225).

V. *Eigenschaften.* — Gelbe bis orangegelbe Fl. Zersetzt sich sehr bald unter S-Abscheidung, veranlaßt durch B. von $H_2S_2O_3$ oder H_2S und SO_2. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 43). —

Die freie Säure, sowie ihre Salze zeigen stark reduzierende Eigenschaften. SCHÜTZENBERGER. — Aus Ag-Salzlsg. fällt schwefelhaltiges metallisches Ag aus. Goldsalze geben neben metallischem Au blaue, bez. purpurrote kolloidale Au-Lsgg. — Neutrale Zn-Lsgg. werden nicht verändert, auch nicht beim Erwärmen. — $ZnSO_4$ gibt beim Kochen mit überschüssigem $Na_2S_2O_4$ ZnS. — $CdSO_4$ gibt in nicht zu verd. Lsgg. weißen kristallinischen Nd. von $2CdSO_4,Na_2S_2O_4$; in schwach saurer Lsg. CdS. — Hg-Salze werden in neutraler und saurer Lsg. zu Hg reduziert. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **36**, (1904) 1311; *C.-B.* **1905**, 1, 692). — Aus $CuSO_4$-Lsg. wird nach SCHÜTZENBERGER Cu und CuH, der sich bald in CuS verwandelt, gefällt; nach J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 49) entsteht kein CuH, sondern in großer Verd. eine rote Lsg. von kolloidalem Cu; beim Stehen, hoher Temp., Zusatz eines Tropfens NH_4Cl-Lsg. oder ähnlicher Elektrolyte, und in konz. Lsgg. wird Cu abgeschieden. Die gelbe Färbung wird nicht durch CuH, sondern freie $H_2S_2O_4$ erzeugt, die in verd. Lsg. neben Cuprosalzen einige Zeit beständig ist. Auch nach BRUNCK (*Ann.* **327**, (1903) 240; *J. B.* **1903**, 338; *C.-B.* **1903**, 1, 1292) bildet sich kein CuH, sondern die Rk. verläuft nach: $CuSO_4 + Na_2S_2O_4 = Cu + Na_2SO_4 + 2SO_2$; $Cu + 2Na_2S_2O_4 = CuS + Na_2S_2O_5 + Na_2SO_3$. Aus ammoniakalischer Cu-Lsg. scheidet überschüssiges $Na_2S_2O_4$ Kupferspiegel ab; mit $CuCl_2$ entsteht zunächst CuCl, dann Cu. —

Auch aus Ag-, Hg-, Bi-, Se-Salzlsgg. kann in obiger Weise das Hydrosol erhalten werden. J. MEYER.

Zn und Al werden aus den Lsgg. ihrer Salze unvollständig als schwefelhaltiges Hydroxyd gefällt. — Aus neutralen Indiumlsgg. fällt in der Kälte nichts, beim Sieden ein strohgelber Nd. von Sulfid; bei Ggw. freier Säure fällt nichts. — Aus Thalliumlsgg. fällt in der Kälte und Hitze allmählich, schneller aus ganz schwach saurer, gar nicht aus stark saurer Lsg. ein rotbrauner, dann violett bis schwarz werdender Nd. von Sulfür. — Ge wird weder aus neutraler, noch aus saurer Lsg. gefällt. — Aus $SnCl_2$-Lsgg. fällt ein weißer, in überschüssigem $Na_2S_2O_4$ lösl. Nd. von wahrscheinlich SnS_2O_4; bei Ggw. von S fällt SnS; Stannisalze werden vollständig in SnS_2 übergeführt. — Neutrale Pb-Salze geben einen gelblichweißen, rasch rot, braun und schwarz werdenden Nd., wahrscheinlich PbS_2O_4, das in PbS übergeht. — As_2O_3-Lsgg. bilden amorphes, braunes As. — Aus schwach sauren Sb-Lsgg. fällen unzureichende Mengen Hydrosulfit metallisches Sb, überschüssiges Hydrosulfit Sulfid und S; aus neutraler oder alkal. Lsg. fällt stets metallisches Sb. — Aehnlich verhält sich Bi. — Chromisalze werden nicht verändert, CrO_3 und Chromate zu Cr_2O_3 reduziert. — Aus saurer Lsg. von $(NH_4)_2MoO_4$ fällt MoS_2. — WO_3 wird in saurer Lsg. reduziert. — Uranylverbb. geben einen rotbraunen Nd., der sich im Ueberschuß von $Na_2S_2O_4$ zu $U(SO_3)_2$ löst. Beim Kochen scheidet die Lsg. basisches Uranosulfit ab. — Manganosalze werden anscheinend nicht verändert; Permanganat wird reduziert. — Auch Ferrisalze werden zu Ferrosalzen reduziert, diese aber nicht gefällt; beim Erwärmen unvollständige Fällung von FeS. — Aus Ni- und Co-Salzen fällt allmählich Sulfid, jedoch nicht in mineralsaurer Lsg. — Pd-Salze werden zu sulfidhaltigem Metall reduziert. — Lsgg. von Wasserstoffplatinchlorid zeigen unter Reduktion zu Chlorür intensive, rotgelbe Färbung, besonders wenn der beim Erwärmen ausgeschiedene S sich wieder gelöst hat. — H_2SeO_3 wird reduziert zu rotem Se, H_2SeO_4 nicht. — H_2TeO_3 und H_2TeO_4 werden leicht vollständig zu Te reduziert. BRUNCK (*Ann.* **336**, (1904) 281; *C.-B.* **1905**, 1, 10).

Gibt mit schwefel- oder chlorwasserstoffsaurer TiO_2-Lsg. intensive Rotfärbung, die allmählich rotgelb, gelb, farblos wird, aber durch erneuten Zusatz wieder erscheint. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 410; *J. B.* **1885**, 1929). Die Färbung tritt auch in neutraler, nicht aber in alkal. Lsg. ein. BRUNCK. —

Wirkt auf KNO_2 in alkal. Lsg. bei Luftabschluß nicht ein; beim Stehen an der Luft bildet sich $NH_2.SO_3K$; in saurer Lsg. findet N_2O-, vielleicht auch N-Entw. statt. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 43). Gibt mit Anthrachinon in alkal. Lsg. eine rote Küpe. SCHÜTZENBERGER. — Wirkt im Gegensatz zu SO_2 auf Zuckerlsg. nicht zerstörend ein. BEAUDET (*N. Ztschr. f. Rübenzuckerindustrie* **39**, (1897) 271; *J. B.* **1897**, 1480). —

Durch $H_2S_2O_4$ in statu nascendi werden Nitrokörper, die noch saure oder basische Gruppen enthalten, glatt reduziert. GOLDBERGER (*Oest. Chem.-Ztg.* **3**, 470; *C.-B.* **1900**, 2, 1014). — Besitzt Indigo und vielen Farbstoffen gegenüber großes Bleichvermögen, welches nicht durch Reduktion hervorgerufen wird, sondern durch lockere Verb. mit Indigo, da die blaue Färbung des Indigos bei Einw. von Reduktionsmitteln, überhaupt aller substanzen, die $H_2S_2O_4$ zerstören, auch beim Erwärmen unter Luftabschluß wieder auftritt. SCHÖNBEIN (*Verh. der Basler Naturf.-Ges.* **1852** u. **1858**; *Sitzungs-Ber. der K. Akad. d. Wissenschaften, Wien* **1853** u. **1854**); bestätigt von SCHÄR (*Ber.* **27**, (1894) 2714); s. auch KUHLMANN (*Compt. rend.* **41**, (1855) 538; *J. B.* **1855**, 290).

Bildungswärme der wss. Lsg. beträgt 10.5 Kal. — α bis 5.5 Kal. — α; $\alpha = 0$ bis 3 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **83**, (1876) 416). — Daselbst s. auch Umsetzungswärme. —

VI. *Salze der hydroschwefligen Säure.* 1. *Darstellung.* a) In wss. Lsg. — α) Durch Einw. von Zn, Fe, Mn, Cu auf $NaHSO_3$-Lsg. SCHÜTZENBERGER; CAUSSE (*Bull. Soc.* (*Paris*) **45**, (1886) 3). BERNTHSEN (*Ann.* **208**, (1881) 161) arbeitet zur Vermeidung der Oxydation in CO_2- oder H-Atmospäre. Die nach SCHÜTZENBERGER dargestellten Salze sind schwierig rein zu erhalten, da 1. Sulfit schwer zu entfernen ist, 2. ca. 10 % Zn (statt $1^1/_2$ bis 2 % nach SCHÜTZENBERGER) in die Fällungen mit eingeht und nicht durch erneutes Lösen und Fällen entfernt werden kann; 3. das feuchte Salz sich selbst bei möglichstem Luftabschluß rapide oxydiert und beim Trocknen in Thiosulfat übergeht. — Durch Behandlung von Bisulfiten, Mono- und Metasulfiten in wss. Lsg. oder Suspension mit 10 %iger H_2SO_4 und Zink. GROSSMANN (*D. R.-P.* 84507 und 119676). — Trennung von Sulfiten und Zn durch Zusatz von Kalkmilch. ENGLERT u. BECKER (*Polyt. J.* **262**, (1886) 186; *J. B.* **1886**, 2123). S. auch BERNTHSEN (*Ber.* **14**, (1881) 438); BADISCHE ANILIN- U. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 119676); PRUDHOMME (*Rev. gen. des mat. col.* **1905**, 1). — β) Durch Elektrolyse von $NaHSO_3$-Lsg. SCHÜTZENBERGER; FRANK (*D. R.-P.* 129 861; *C.-B.* **1902**, 1, 837); EKKER (*Rec. trav. Chim. Pays-Bas.* **14**, (1895) 57; *C.-B.* **1895**, 2, 283). — Unter Zusatz von Fluorwasserstoff. MÜLLER (*Z. f. Elektrochem.* **10**, (1904) 776; *C.-B.* **1904**, 2, 1189).

b) In fester Form. — α) Beim Eingießen der wss. Lsg. in absol. A. scheidet sich $ZnNa_2(SO_3)_2$ ab; nach dem Abgießen und Wiederholen der Operation läßt man die klare alkohol. Lsg. einige Stunden an kühlem Orte stehen, wobei sie fast ganz zu einer verfilzten Masse von feinen farblosen Nadeln erstarrt, die man rasch abpreßt, durch erneutes Lösen und Zusatz von A. von noch etwa vorhandenem $ZnNa_2(SO_3)_2$ befreit und abermals zur Kristallisation bringt. SCHÜTZENBERGER. — β) Ein analysenreines wasserfreies Salz hat zuerst NABL (*Monatsh. f. Chem.* **20**, (1899) 679) durch Sättigen von mit Zinkstaub versetztem absol. A. mit SO_2 dargestellt nach: $Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$. — γ) Durch Aussalzen der Hydrosulfite aus ihren wss. Lsgg. mit NaCl. BAD. ANILIN- U. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 112483), BERNTHSEN u. BAZLEN (*Ber.* **33**, (1900) 126). — Die beste Ausbeute erhält man nach BERNTHSEN u. BAZLEN bei Anwendung von Quantitäten entsprechend der Rk.: $2NaHSO_3 + Zn + SO_2 = Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + H_2O$. Zum Aussalzen dienen außer NaCl auch $NaNO_2$, CH_3COONa, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ (nicht $BaCl_2$). BAD. ANILIN- U. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 144632), s. auch

D. R.-P. 113949 u. GROSSMANN (*E. P.* 21126/98). — Statt von Alkalihydrosulfiten auszugehen, kann man auch aus Lsgg. von Zn-, Ca-, Mg-, Cr-Bisulfiten und Zn die lösl. Metallhydrosulfite darstellen und diese weiter behandeln. — δ) Durch Elektrolyse, indem man als Kathodenflüssigkeit derartig konz. Lsgg. der Bisulfite der alkal. Erden und von Mg anwendet, daß sich die entstandenen Hydrosulfite während der Elektrolyse in fester Form ausscheiden. FRANK (*D. R.-P.* 125207; *C.-B.* **1901**, 2, 1099). — Nach ELBS u. BECKER (*Z. f. Elektrochem.* **10**, (1904) 361; *C.-B.* **1904**, 2, 11) scheidet sich hierbei nur $MgSO_3$ aus; feste Hydrosulfite lassen sich elektrolytisch nicht gewinnen. — ε) Man leitet einen trockenen, mit dem gleichen Vol. H verdünnten SO_2-Strom langsam unter vermindertem Drucke bei gewöhnlicher Temp. über Metallhydrüre. Auf diesem Wege wurden (nach $2NaH + 2SO_2 = Na_2S_2O_4 + H_2$) die Hydrosulfite von K, Na, Cs, Rb, Li, Ca und Sr in wasserfreiem, reinem Zustande gewonnen. MOISSAN (*Compt. rend.* **135**, (1902) 647). — ζ) Die wasserfreien Salze entstehen ferner durch Einw. von SO_2 auf die Metalle K und Na und deren Legierungen mit Pb und Hg in alkoholischer oder ätherischer Suspension. BAD. ANILIN- U. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 148125).

Die nach β, ε und ζ dargestellten Hydrosulfite sind wasserfrei.

Die auf wss. Wege dargestellten Salze enthalten meist Kristallwasser und sind nicht beständig. An der Luft oxydieren sie sich, besonders die Alkalisalze, heftig (nach SCHÜTZENBERGER soll sich das Na-Salz an der Luft ziemlich unverändert halten), und selbst unter Luftabschluß erleiden sie eine innere Umlagerung in Thiosulfat und Pyrosulfit, indem gleichzeitig ihre Reduktionskraft verschwindet. Dieses wird vermieden durch Trocknen in einem Strom von inerten Gasen oder Benetzthalten des Salzes mit Fll., welche die Prodd. der inneren Zers. nicht merklich lösen, BAD. ANILIN- U. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 138093 und 138315); oder durch Beimischung von Zinkstaub. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS U. BRÜNING (*D. R.-P.* 144281). — Beim Erwärmen tritt Zers. ein in Thiosulfat und Bisulfit. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 43). — Die vollkommene Entfernung des Kristallwassers gelingt ohne Zers. nicht auf gewöhnlichem Wege, sondern am besten, indem man die alkohol. Paste von Hydrosulfit mit sd. A. im Soxleht-Extraktionsapp. einige Stunden extrahiert und den A. mittels gebrannten Kalkes dauernd wasserfrei hält. Auch Ketone und Ester sind hierzu verwendbar. BAD. ANILIN- U. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 160529; *Franz. P.* 341718); BAZLEN (*Ber.* **38**, (1905) 1061).

2. *Eigenschaften.* — Die Hydroschweflige Säure ist zweibasisch. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 43). — Nach PRUD'HOMME (*Bull. Soc.* (*Mulhouse*) **70**, (1900) 216) u. GROSSMANN (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, (1898) 1109; **18**, (1899) 451; *D. R.-P.* 113949; *C.-B.* **1899**, 2, 237; **1900**, 2, 793) existieren neutrale und saure Hydrosulfite. Auf gewöhnlichem Wege erhält man nur die leicht löslichen unbeständigen sauren und normalen Alkali-, und die sauren Erdalkalihydrosulfite. Die normalen Salze der Erdalkalien und Schwermetalle sollen sich bilden, wenn man Sulfite oder Bisulfite mit Zn und SO_2 zu sauren Hydrosulfiten reduziert und durch Zusatz des betreffenden Hydrates als wenig l. normales Hydrosulfit oder unl. Doppelverbindung niederschlägt.

Nach BERNTHSEN u. BAZLEN (*Ber.* **33**, (1900) 126; **38**, (1905) 1057) gibt es nur neutrale Salze $M_2S_2O_4$. — Die durch Aussalzen aus wss. Lsg. erhaltenen Salze besitzen mindestens ein Mol. Konstitutionswasser und haben die Formel

```
       H          H
       |  ⁄O⁀\   |
Na.O.S ———————— S.O.Na,
       ||         ||
       O          O
```

enthalten also zwei durch Metalle vertretbare H-Atome an S gebunden und sind trotz ihrer neutralen Rk. „saure“ Salze. Das normale Salz hat die Zusammensetzung $R_4S_2O_5$ und reagiert alkalisch. BUCHERER u. SCHWALBE (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1447; *C.-B.* **1904**, 2, 1098). — Die durch Aussalzen gewonnenen Salze bestehen aus einem Gemisch von $NaHSO_3$ und „$NaHSO_2$“. BAUMANN, THESMAR u. FROSSARD (*Bull. Soc.* (*Mul-*

house) **74**, (1904) 348; *C.-B.* **1905**, 1, 795). Widerlegt von Bernthsen (*Ber.* **38**, (1905) 1048) u. Bazlen (*Ber.* **38**, (1905) 1057).

Außer dem Zn-Salz existieren keine festen Hydrosulfite von Schwermetallen. — Bildet Doppelsalze beim Aussalzen von Zinkhydrosulfitlsgg. mit den ll. Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden. Bad. Anilin- u. Sodafabrik (*D. R.-P.* 125303 und 144632), s. auch Schmidt (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 739).

Das Zinksalz und vor allem seine Doppelverbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden sind sehr beständig. — Festes alkoholfeuchtes Hydrosulfit geht allmählich in Thiosulfat über nach: $2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5$. Bernthsen (*Ann.* **208**, (1881) 161). — Außer dem Ca-Salz sind alle Hydrosulfite in W. ll. Nach Grossmann (*D. R.-P.* 113949) existieren ein s. l. und ein ll. Ca-Salz; nach Bazlen (*Ber.* **38**, (1905) 1057) nur ein s. l. $CaS_2O_4 + 1^1/_2H_2O$. Die Doppelsalze sind teilweise (ZnNa-, ZnK-, $ZnNH_4$-Salze) schwerer l. als die einfachen Salze, teilweise (ZnCa-Salz) leichter löslich. Bazlen.

Die wss. Lsg. der Hydrosulfite zersetzt sich unter Erwärmung in Bisulfit, ohne dabei ein anderes Prod. zu geben, Schützenberger (*Compt. rend.* **69**, (1869) 196); Binz (*Z. f. Farben- und Textilchem.* **4**, 161; *C.-B.* **1905**, 1, 1360); beim Erwärmen in Bisulfit und Thiosulfat nach: $2Na_2S_2O_4 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaHSO_3$. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1905) 43). — Beim Schütteln mit Luft wird O absorbiert; die Lsg. färbt sich gelb bis orange infolge freier $H_2S_2O_4$, wird dann farblos. Nach Schützenberger u. Risler (*Ber.* **6**, (1873) 678; *Compt. rend.* **76**, (1873) 1214; *Bull. Soc.* (*Paris*) **20**, (1873) 98, 145) wird doppelt soviel O aufgenommen als zur B. von Bisulfit erforderlich ist. — Der überschüssige O bildet H_2O_2, Schützenberger; König u. Krauch (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 259); Hydrosulfitsuperoxyd, ein Isomeres von $H_2S_2O_6$, Engler (*Ber.* **33**, (1900) 1102). Die beobachtete O-Aufnahme überschreitet den theoretischen, erreicht aber nicht den doppelten Wert; die Rk. verläuft nach: $H_2S_2O_4 + O_2 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_3$; zum geringen Teil nach: $2H_2S_2O_4 + O_2 + 2H_2O = 4H_2SO_3$. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 43; *C.-B.* **1903**, 1, 686).

Ueber die reduzierenden Eigenschaften s. S. 432. — Bei der reduzierenden Wrkg. der Hydrosulfite werden diese selbst oxydiert zu Sulfiten; unter gewissen Bedingungen bilden sich H_2SO_4, $H_2S_2O_6$, $H_2S_2O_3$. — H_2O_2 oxydiert in saurer und alkalischer Lsg. zu H_2SO_4 und etwas $H_2S_2O_6$. J. Meyer. — Ebenso J in verd. wss. Lsg. Bernthsen (*Ber.* **14**, (1881) 439). — Beim Einleiten von H_2S in eine schwach saure Lsg. von $K_2S_2O_4$ erhitzt sich die Fl., scheidet S ab und verliert ihr Entfärbungsvermögen gegenüber Indigo. Dieselbe Erscheinung ohne S-Abscheidung tritt rascher ein, wenn man eine mit K_2CO_3 neutralisierte $K_2S_2O_4$-Lsg. anwendet. Auf Zusatz von A. wird eine konz. Lsg. von $K_2S_2O_3$ abgeschieden. — Freier S ist ohne Wrkg. gegen Hydrosulfite. Spring (*Bull. Acad. Belg.* [3] **1**, (1881) 2, *J. B.* **1881**, 166). — $Na_2S_2O_4$ mit Polysulfid übergossen, wird unter S-Aufnahme und starker H_2S-Entw. sauer. Binz (*Z. f. Farben- und Textilchemie* **4**, 161; *C.-B.* **1905**, 1, 1361).

Bei Einwirkung von Formaldehyd auf $Na_2S_2O_4$ in neutraler und saurer Lsg. entsteht Formaldehydhydrosulfit $2CH_2O,Na_2S_2O_4,4H_2O$. Meister, Lucius u. Brüning (*Engl. P.* 5867 (1903)); Baumann, Thesmar u. Frossard (*Revue Générale des Mat. Col.* 8, (1904) 353). — Dasselbe Prod. entsteht bei Behandlung von formaldehydschwefligsaurem Na mit Zn und Säuren. Schwarz, Baumann, Sünder, Thesmar (*Bull. Soc.* (*Paris*) **73**, (1900) 183). — Durch diese Rkk. wird das Hydrosulfit äußerst haltbar gemacht. — Das gebildete Formaldehydhydrosulfit ist durch fraktionierte Kristallisation zerlegbar in Formaldehydbisulfit $CH_2O,NaHSO_3,H_2O$ und Formaldehydsulfoxylat $CH_2O,NaHSO_2,2H_2O$ (s. Sulfoxylsäure, S. 430). Baumann, Thesmar u. Frossard; Reinking, Dehnels u.

Labhardt (*Ber.* **38**, (1905) 1069). S. auch Binz (*Z. f. Farben- und Textilchem.* **4**, 161; *C.-B.* **1905**, 1, 1360).

VII. *Konstitution.* — Nach J. Meyer entspricht der Rk.

$$\begin{matrix} H.SO_2 \\ \cdot \\ OH \\ OH \\ \cdot \\ H.SO_2 \end{matrix} + H_2 \rightarrow \begin{matrix} HSO_2 \\ \cdot \\ HSO_2 \end{matrix}$$

eine Bindung der beiden S-Atome; einen analogen Prozeß nimmt Engler (briefliche Mitteilung an J. Meyer,) bei der B. des $Na_2S_2O_4$ aus $NaHSO_3$ und Zn an:

$$\begin{matrix} NaSO_2 \\ \cdot \\ OH \\ OH \\ \cdot \\ NaSO_2 \end{matrix} + Zn = Zn(OH)_2 + \begin{matrix} NaSO_2 \\ \cdot \\ NaSO_2 \end{matrix}$$

Dem widerspricht: 1) daß ein derartig gebauter Körper bei der Oxydation Dithionat geben müßte; anstatt dessen bildet sich aber Pyrosulfit, bei Ggw. von W. Bisulfit. J. Meyer. 2) die Leichtigkeit, mit der sich Hydrosulfit zu Thiosulfat und Pyrosulfit umlagert. Diesen Verhältnissen entspricht am besten die Formel $\begin{matrix} Na.SO \\ \cdot \\ O \\ \cdot \\ Na.SO_2 \end{matrix}$. Binz (*Ber.* **37**, (1904) 3549; *C.-B.* **1905**, 1, 1360). Bestätigt von Bazlen (*Ber.* **38**, (1905) 1067) und Reinking, Dehnel u. Labhardt (*Ber.* **38**, (1905) 1069) durch die Einw. von Hydrosulfit, Formaldehyd und NaOH unter B. von Sulfit und Sulfoxylat, durch Regeneration des Hydrosulfits aus Formaldehydsulfoxylat und Bisulfit, sowie durch die von Bernthsen konstatierte Tatsache, daß bei der Oxydation von $Na_2S_2O_4$ mit J sechs Atome J verbraucht werden unter B. von H_2SO_4 (nicht Polythionsäure!). $H_2S_2O_4$ ist also ein gemischtes Anhydrid der Sulfoxylsäure H_2SO_2 und der schwefligen Säure H_2SO_3.

VIII. *Anwendung.* — In der Indigofärberei; zur quantitativen Best. des Indigos, s. Bernthsen (*Ber.* **13**, (1880) 2277, 2283); zur Reinigung der Zuckersäfte, Englert u. Becker (*Polyt. J.* **262**, (1886), 186; *J. B.* **1886**, 2123).

C. Schwefelsesquioxyd, S_2O_3.

Weber. *Pogg. Ann.* **156**, (1875) 531.

Auch *Dithionoxyd* genannt.

I. *Geschichtliches.* — Buchholz (*Gehlen's neues Journ. d. Chem.* **3**, 7) erhielt 1804 beim Erhitzen eines Gemisches von S und konz. H_2SO_4 in einer Retorte ein blaues Destillat, das an der Luft stark raucht, nach SO_2 riecht und sich mit W. unter Schwefelausscheidung zers. — Vogel (*Schweigg. J.* **4**, 121), der gewöhnlich als Entdecker dieser Verb. bezeichnet wird, kannte die Beobachtung Buchholz's. Er stellte das blaue Prod. direkt durch Einw. von S auf SO_3 dar, das er durch Erhitzen von rauchender H_2SO_4 bereitet hatte, und erhielt dabei auch eine grün und braun gefärbte Fl., je nachdem er geringere oder größere Mengen S dem Anhydrid hinzufügte, Er betrachtete diese Körper als Verbb. von S mit SO_3 in verschiedenen Verhältnissen; die blaue Verb. soll die geringste, die braune die größte Menge S enthalten. — Schweigger (*J. Chem. u. Phys.* **13**, 484) bestätigt die Unbeständigkeit der farbigen Verbb., die leicht ineinander und schließlich in hellgelbem S übergehen, indem eine Trennung des Schwefels vom Anhydrid stattfindet. — Berzelius (*Lehrb.*, Bd. **1**, 485; 5. Aufl.) ist der Ansicht, daß die gefärbten Fll. den S einfach in aufgelöstem Zustande ohne bestimmte Verb. enthalten. — Nach Wach (*Schweigg. J.* **50**, 1) besteht die braune Verb. aus einem Gemisch von 1 T. S und 5 T. SO_3, die blaue aus 1 T. S und 10 T. SO_3. — Stein (*J. prakt. Chem.* **6**, (1838) 172) hält mit Berzelius die farbigen Verbb. für eine Auflösung von S in SO_3, indem der S im Zustande höchst feiner Verteilung sich befindet. — R. Weber erkannte in der blauen Verb. ein neues Oxyd des Schwefels.

II. *Bildung.* — Bei Einw. von S auf konz. H_2SO_4 oder SO_3.

III. *Darstellung.* — Man trägt gut getrocknete Schwefelblumen in einen Ueberschuß von ganz reinem SO_3 bei 12 bis 15° ein. Es bilden sich bläulich-grüne Tröpfchen, die an den Wänden des Gefäßes zu Krusten

von malachitähnlicher Struktur erstarren. Das überschüssige SO_3 wird abgegossen, der Rest bei 37 bis 38° abgedampft, wodurch das reine Prod. isoliert wird. WEBER.

IV. *Eigenschaften.* — S_2O_3 ist im Momente des Entstehens fl., bildet nach dem Erstarren im trockenen Zustande bläulich-grüne, leicht zerreibbare Kristalle von malachitähnlicher Struktur, u. d. M. Aggregate warzenförmiger Kristallgruppen. — Kann, einmal erstarrt, nicht unzersetzt wieder geschmolzenwerden. Ist bei einer 10 bis 15° nicht überschreitenden Temp. kurze Zeit haltbar, zers. sich aber dann schon bei gewöhnlicher Temp., erheblich rascher beim Erwärmen unter SO_2-Entw. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit hinterbleibt hellgelber S; dabei findet keine Verflüchtigung von SO_3 statt. — Zieht an feuchter Luft rasch W. an und zerfließt unter B. einer zuerst klaren braunen, dann durch Schwefelausscheidung getrübten Fl. — Beim Eintragen in kaltes W. findet sofort Zers. statt unter Abscheidung von zähem, weichem S und von Schwefelmilch und unter B. von H_2SO_4, SO_2 und einer Polythionsäure (oder $H_2S_2O_3$). — S_2O_3 ist in völlig reinem SO_3 unl., aber in bei gewöhnlicher Temp. fl. Gemischen von SO_3 und Hydrat lösl., indem es die hierbei sich bildenden asbestartigen Kristalle von SO_3 blau färbt; allmählich geht die blaue Farbe in grün, dann in braun über. Bei einem Ueberschuß von S_2O_3 scheidet sich S ab; stets bildet sich SO_2. — Das blaue S_2O_3 wird von Schwefelsäuregemischen von der Zus. $1SO_3 : 5H_2SO_4$ mit brauner Farbe gelöst. Starke, an SO_3 reichere Gemische nehmen S_2O_3 unter B. blauer, bzw. grüner Fll. auf; Säuren von der Konzentration der H_2SO_4 oder einer geringeren wirken zersetzend und scheiden Schwefel aus. — Mit NH_3 tritt heftige Rk. ein unter B. eines pfirsichblütroten Körpers, der mit gelben und weißen Substanzen vermischt war und nicht isoliert werden konnte. Das Gemisch gibt mit W. unter Abscheidung von S eine Lsg. von H_2SO_4 und Polythionsäuren. Auch ROSE (*Pogg. Ann.* **32**, (1834) 98) beobachtete beim Einleiten von NH_3 in die blaue Fl. Karminrotfärbung unter heftiger Einw. und B. einer aus Ammoniumsalzen bestehenden weißen Masse mit rötlichen Stellen; Wasser löst diese Salze auf und hinterläßt Schwefel. — Absoluter A. und wasserfreier Ae. zers. S_2O_3 unter Schwefelausscheidung.

S_2O_3 verhält sich wie ein indifferentes Oxyd des Stickstoffs; hat keine Säureanhydrid-Natur.

	ber. für S_2O_3	gef.
S	57.14 %	im Mittel 57.12 %

Braune und grüne Verbindung. — Die *braunen* Lsgg. entstehen 1) durch Zusatz von H_2SO_4, 2) von S zu S_2O_3, 3) durch Einw. der Dämpfe von SO_3 auf überschüssigen S. Sie sind weniger haltbar als die blauen Lsgg., werden beim Erwärmen wieder grünlich, beim Erkalten wieder braun gefärbt; sie enthalten mehr S als S_2O_3. Die braune Substanz ist in wasserfreiem Zustand äußerst zersetzlich. WEBER. — Nach BIEHRINGER und TOPALOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **65**, (1902) 499; *C.-B.* **1902**, 2, 371) ist die aus der blauen Lsg. von S_2O_3 in rauchender Schwefelsäure entstehende braune Fl. eine Lsg. von kolloidalem S in S_2O_3; das Grüne ist eine Mischfarbe. Die braune Lsg. spaltet beim Stehen SO_2, später S ab; in W. eingegossen, scheidet sie Schwefelmilch aus und entwickelt SO_2; von reinem Oleum wird sie mit grüner, dann blauer Farbe aufgenommen; mit $AgNO_3$ entsteht ein gelber, allmählich braun werdender Nd. In verschlossenen Gefäßen wird sie nach längerer Zeit heller, gibt dann mit W. keinen Nd. von S und mit $AgNO_3$ eine weiße Fällung. —

Aeltere Angaben. — S. auch Geschichte. — Nach VOGEL ist die grüne Verb. bei gewöhnlicher Temp. fest, die beiden anderen sind flüssig. In der Hitze entwickeln sie SO_2, bisweilen etwas SO_3, und hinterlassen konz. H_2SO_4, (also muß bereits etwas W. hinzugetreten ge-

wesen sein), mit S bei der grünen, ohne S bei der blauen Verb. In W. zerfallen sie unter starker Erhitzung in H_2SO_4, SO_2 und S. In der blauen Verb. entzündet sich P augenblicklich unter Absatz von S. Die blaue Verb. bildet mit den Alkalien und Erden unter Entw. von SO_2 Sulfate. — Wach stellte diese Verbb. dar, indem er gewaschene und gut getrocknete Schwefelblumen mit trockener H_2SO_4 nach bestimmten Verhältnissen in einer gebogenen Glasröhre, die nachher zugeschmolzen wurde, überschichtete und bei 16 bis 19° aufeinander wirken ließ. Der S verwandelte sich zuerst unter schwacher Wärme- und Gasentw. in eine dicke rotbraune Fl., die dann durch Aufnahme von mehr Säure eine braune, grüne oder blaue Fl. bildete.

Braune Verbindung. — Entsteht bei 8 T. (1 At.) S auf 40 T. (2 At.) SO_3. (Bei 9 bis 10 T. S auf 40 T. Säure bleibt etwas S ungelöst.) Klare braune Fl., in der stärksten Kälte nicht erstarrend. Setzt, bei gewöhnlicher Temp. dem Tageslicht dargeboten, in 24 Stunden Nadeln von S ab. Fängt in der zugeschmolzenen gebogenen Glasröhre bei 37,5° zu kochen an, und trennt sich in eine obere braungelbe und eine untere braune Schicht; hierauf scheidet sich S ab, und es sammelt sich im kalten Schenkel tropfbare SO_2, welche höchstens 0,4 % trocknes SO_3 beigemischt enthält, und welche, in den warmen Schenkel zurückgegossen, sich mit der übrigen Fl. beim Schütteln nicht mischt, sondern farblos darüber schwimmt. Wach.

Grüne Verbindung. — Bildet sich bei 6 T. S auf 40 T. trockene Säure. Tief grün, vollkommen fl., auch in der Kälte (gegen Vogel). Färbt sich bei gewöhnlicher Temp. im Tageslicht schnell braun unter Absatz von Schwefelflocken. Färbt sich beim Erwärmen fast augenblicklich braun. Wach.

Blaue Verbindung. — Entsteht bei 4 T. (1 At.) S auf 40 T. (4 At.) SO_3. (Bei 1 bis 3 T. S auf 40 T. Säure entsteht ein Gemenge von blauer Verb. und unveränderter Säure.) Indigblaue durchsichtige Fl., bei — 22,5° nicht gefrierend. Im Tageslicht wird sie allmählich blasser blau, und in 6 Wochen unter Ausscheidung weniger Schwefelflocken braungelb; im Sonnenlicht schon in 8 Stunden. Erwärmt man den Schenkel der Röhre, welcher sie enthält, behutsam auf 56°, während der andere Schenkel auf — 10° abgekühlt ist, so trennt sie sich in eine untere bräunliche und in eine obere weingelbe Schicht, und kommt ins Kochen, welches dann auch bei 31° unter Niederfallen von blaßgelbem S ruhig fortfährt, bis die obere Schicht verschwunden und als tropfbare SO_2 in den kalten Schenkel übergegangen ist. Auch die durchsichtige, also schon etwas wasserhaltende Säure gibt mit S die blaue Verb. Wach.

Leitet man bei möglichster Abhaltung von Feuchtigkeit den Dampf der trocknen Säure in eine S haltende Röhre, und schmilzt sie zu, so bildet sich die blaue Verb. nur an einzelnen Stellen und zers. sich sogleich wieder unter B. einer dünnflüssigen Verb. von trockner SO_2 und SO_3. Ist aber eine Spur Feuchtigkeit gegenwärtig, so bildet der S unter schwacher Gasentw. eine erst braune, dann grüne, dann blaue Flüssigkeit. Diese wird blasser und verwandelt sich in ein bis zwei Tagen in das farblose Gemisch der zwei Säuren. Beim Oeffnen der Röhre entweicht SO_2 und der übrige S gibt oft wieder mit der zurückbleibenden SO_3 eine blaue Verbindung. In konz. H_2SO_4 löst sich nur sehr wenig S und sehr langsam. Fischer (*Pogg.* **16**, (1829) 119.)

V. *Anwendung.* — Die Lsg. von S_2O_3 dient zur Darst. einiger Schwefelfarbstoffe wie Thiopyronin. Biehringer und Topaloff (*J. prakt. Chem.* [2] **65**, (1902) 499); Geigy & Co. (*Patent.-Bl.* Nr. 65739).

D. Schwefeldioxyd und sog. schweflige Säure.

Fourcroy u. Vauquelin. *Ann. Chim.* **24**, 229; *Crell. Ann.* **1800**, 2, 299 u. 388, (das Ende fehlt hier).
Bussy. *J. Pharm.* **10**, 202; *Ann. Chim. Phys.* **26**, (1824) 63; *Schw.* **41**, 451; *Pogg.* **1**, (1824) 237; *Kastn. Arch.* 2, 127 u. 241; *Mag. Pharm.* **7**, 160.
Delarive. *Bibl. univ.* **40**, 196; *N. Tr.* **20**, 1, 197; Ausz. *Pogg.* **15**, (1829) 523; Ausz. *Schw.* **55**, 232.
Cailletet. *Compt. rend.* **75**, (1872) 77.
Cailletet u. Matthias. *Compt. rend.* **104**, (1887) 1563; *J. B.* **1887**, 75.
Flüssiges SO_2. — Walden. *Ber.* **32**, (1899) 2862.
Walden u. Centnerszwer. *Z. physik. Chem.* **42**, (1903) 432; *Bull. Acad.* (*St. Petersburg*) [5] **15**, 17; *C.-B.* **1902**, 1, 343; **1903**, 1, 378.
Centnerszwer. *J. russ. phys. Ges.* **35**, (1903) 742; *J. B.* **1903**, 30. —
Harpf. *Flüssiges Schwefeldioxyd, Sammlung chemischer und technischer Vorträge.* Herausgegeben von F. B. Ahrens. Bd. V. Stuttgart. F. Enke. 1900.
Hydrate. — Delarive. *Ann. Chim. Phys.* [2] **40** (1828) 405.
Pierre. *Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, (1848) 416; *J. B.* **1847—1848**, 368.
Döpping. *Bull. Akad.* (*St. Petersburg*) **7**, 100; *J. B.* **1847—48**, 369.
Schönfeld. *Ann.* **95**, (1855) 19; *J. B.* **1855**, 251.

GEUTHER. *Ann.* **224**, (1884) 218; *J. Chem. Soc.* **47**, (1885) 209; *Ber.* **17**, (1884) R. 403; *J. B.* **1884**, 339.
VILLARD. *Ann. Chim. Phys.* [7] **11**, (1897) 289; *C.-B.* **1897**, 2, 242.
ROOZEBOOM. *Rec. trav. chim. Pays-Bas.* 2, (1884) 98; **3**, (1885) 29, 59, 73, 84; **4** (1886) 65; *Ber.* **16**, (1883) 1857; **17**, (1884) R. 299); *J. B.* **1883**, 190; **1884**, 314; **1885**, 216. —
Sulfite. — MUSPRATT. *Ann.* **50**, (1844) 259; **64**, (1847) 440.
RAMMELSBERG. *Pogg. Ann.* **67**, (1846) 245.
RÖHRIG. *J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 217; *Ber.* **21**, (1888) 396.
GEUTHER. *Ann.* **224**, (1884) 218; *J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 209.
BARTH. *Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 176. —

I. *Geschichte.* — Als Verbrennungsprod. des S in seinen Wirkungen schon im Altertum bekannt und zu vielen Zwecken angewandt. Zuerst näher beschrieben von LIBAVIUS. PRIESTLEY (1775) isolierte es über Quecksilber. LAVOISIER erkannte es als eine sauerstoffärmere Verb., als H_2SO_4 ist.

II. *Vorkommen.* — Bei Vulkanen, sowohl als Gas, wie in Quellen. — In der Atmosphäre der Städte; vgl. WITZ (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1358; *Ber.* **18**, (1885) R. 405). — In der Waldluft; vgl. WISLICENUS (*Tharand. forstl. Jahrb.* **48**, 173; *J. B.* **1898**, 397). — Als Verunreinigung von Wasser; vgl. LE BLANC (*C.-B.* **1889**, 1, 263).

III. *Bildung.* — 1. Beim Verbrennen des Schwefels (s. S. 376). Tritt als Phosphoreszenzprod. des Schwefels auf. HEUMANN (*Ber.* **16**, (1883) 139). — 2. Beim Erhitzen des S mit den Oxyden von Mn, Zn, Pb, Hg und anderen Metallen. — 3. Bei Zers. von $H_2S_2O_3$ und Polythionsäuren. — Bei Elektrolyse von $(NH_4)_2S_2O_3$ an der Anode. PIERRON (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **21**, (1899) 477; *C.-B.* **1899**, 2, 87). — 4. Bei Zers. von $H_2S_2O_6$ durch Erhitzen und bei der Reduktion derselben durch einige Metalle. — 5. Bei Zers. von wasserfreier oder konz. H_2SO_4 in der Glühhitze. — 6. Bei Einw. von S auf wasserfreie H_2SO_4. — 7. Beim Erhitzen konz. H_2SO_4 mit Kohle, Schwefel, vielen Metallen und organischen Stoffen. — 8. Beim Durchleiten von H, auch von völlig reinem, durch H_2SO_4, die auf 160° erhitzt ist. Die gebildete Menge SO_2 nimmt mit der Temp. zu. WARNER (*Chem. N.* 28, (1873) 13; *J. B.* **1873**, 205). — Bei Ggw. von Pt schon bei gewöhnlicher Temp. COOKE (*Chem. N.* 58, (1888) 103; *J. B.* **1888**, 462). — 9. Aus H_2SO_4 und PBr_5, CLAUSNITZER (*Ber.* **11**, (1878) 2013). — 10. Beim Glühen der Sulfate oder gelinderen Erhitzen der leichter zersetzlichen Sulfate mit Schwefel. — 11. Wird beim Befeuchten mit W. aus Gemischen von Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien oder alkal. Erden oder aus den Bisulfaten der Alkalien mit Zusatz von $CaCl_2$, $ZnCl_2$ usw. entwickelt. (*D. R.-P.* 30844.) — 11. Aus PELOUZE's Nitrosulfaten bei Einw. von Alkalimetallen. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* (*London*) 47, (1885) 203; *J. B.* **1885**, 421). — 12. Beim Erhitzen von $SO_2Cl(OH)$ auf 170° bis 180°. BECKURTS u. OTTO (*Ber.* **11**, (1878) 2058). —

Auftreten als Verbrennungsprod. des Leuchtgases s. COLLAN (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895), 148) und bei SO_3. S. auch Sulfite.

IV. *Darstellung und physikalische Eigenschaften des gasförmigen, flüssigen und festen Schwefeldioxyds.*

A. Gasförmiges Schwefeldioxyd.

a) *Darstellung.* α) *Im Laboratorium.* — 1. Man erhitzt 1 T. konz. H_2SO_4 mit $^1/_3$ T. Cu oder 1 T. Hg, bis die Masse fest ist. — 2. Man erhitzt konz. H_2SO_4

mit Kohle oder Sägespänen, z. B. nach Knezaurek ein etwas steifes Gemenge von konz. H_2SO_4 und Kohlenpulver. Hier tritt Verunreinigung mit CO_2 ein. — 3. Man erhitzt S mit konz. H_2SO_4; nach dem Schmelzen des S tritt sehr gleichmäßige Gasentw. ein. Der Kolben muß ein genügend großes Entwicklungsrohr haben, um nicht durch mitgerissenen S verstopft zu werden. Dumas (*Traité de Chimie* **1**, 149); Anthon (*Polyt. J.* **150**, (1858) 379; *J. B.* **1858**, 85); Melsens (*Compt. rend.* **76**, (1873) 92; *J. B.* **1873**, 203). Die wss. Lsg. des nach dieser und der folgenden Methode bereiteten Gases scheint eine geringe Beimengung von $H_2S_5O_6$ zu enthalten. Stas (vgl. bei $H_2S_5O_6$). — 4. Man erhitzt 1 T. Schwefel mit 7 bis 8 T. MnO_2. Berthier. Hier mengt sich Schwefeldampf, O und oft auch CO_2 bei. Marchand. — 5. Man erhitzt in einem Kolben 2.4 T entwässertes $FeSO_4$ mit 1 T. Schwefel: $FeSO_4 + 2S = FeS + 2SO_2$. Mit entwässertem $CuSO_4$ geht die Entw. noch leichter vor sich; auch hier sind weite Gasleitungsröhren anzuwenden. Stolba (*J. prakt. Chem.* **99**, (1866) 54; *J. B.* **1866**, 122). — 6. Durch Erhitzen von $CaSO_4$ mit Kohle. Mittels der gewonnenen CO_2 wird aus dem gebildeten CaS H_2S frei gemacht; dieser wird über in Rotglut befindliches $CaSO_4$ geleitet, wobei sich CaS und SO_2 bilden. *D. R.-P.* 104188. — 7. Man bedeckt in einer Glasröhre ein Gemenge von 1 T. Schwefel und 3 T. CuO mit einer Schicht CuO und erhitzt zuerst diese und dann das Gemenge im Luftstrom. Marchand (*Ann.* (*Wied.*) **42**, (1837) 144). — 8. Man verbrennt S im Luftstrom. Es bleibt hier der Luftstickstoff und etwas O beigemengt. — 9. Zur Darst. im Kipp'schen oder einem ähnlichen App. empfiehlt Neumann (*Ber.* **20**, (1887) 1584), ein in Würfel geformtes Gemenge von 3 T. $CaSO_3$ und 1 T. $CaSO_4$ nach dem Trocknen mit roher, konz. H_2SO_4 zu zersetzen.

Nach 1 und 7 wird das reinste Gas erhalten. Man wäscht das Gas mit wenig W., trocknet es nötigenfalls, indem man es durch eine mit $CaCl_2$ gefüllte Röhre leitet, und fängt es über Hg auf.

β) In der Technik. — 1. Durch Verbrennung von Rohschwefel. — 2. Durch Rösten von Eisenkies, Kupferkies, Zinkblende. — Nach 1) und 2) dargestellt, enthält SO_2 stets geringe Mengen N; im letzten Falle auch SO_3, dessen B. durch Metalloxyde und poröse Substanzen katalytisch begünstigt wird. Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* **80**, (1875) 1230); Lunge u. Salathé (*Ber.* **10**, (1877) 1824); Pierson (*Chem. Ind.* **6**, (1883) 72). — 3. Durch Zusammenschmelzen von $ZnSO_4$ und ZnS in dem Verhältnis, daß das Zn der Blende etwa $^1/_3$ von dem des gelösten $ZnSO_4$ bildet. Parnell (*D. R.-P.* 1351 (1877); *Chem. Ind.* **1878**, 242). — 4. Durch Rösten eines Gemisches von Bleiglanz und Kalk. Huntington u. Eberlein (*Engl. P.* 8064, (1896). — 5. Durch Verbrennen von H_2S. — Vgl. Lombard (*Monit. sci.* **1889**, 1231); Parnell u. Simpson (*Engl. P.* 14711, (1886)). — 6. Durch Absorption aus Hüttenrauch, Feuergasen, Röstgasen usw. — Vgl. C. A. Hering (*„Die Verdichtung des Hüttenrauches“; Stuttgart,* 1888); Lunge (*„Handbuch der Sodaindustrie“;* 3. Aufl., 1903).

In *reinem* Zustande wird SO_2 erhalten durch Abkühlen des Gases auf -10^0 und weiter, wodurch Hydrat auskristallisiert. Compagnie industrielle des procédes R. Pictet (*D. R.-P.* 22365, (1882)); — durch Einw. von H_2SO_4, spez. Gew. 1.750, auf fein gemahlenes Schwefeleisen und Erhitzen in gußeiserner Retorte auf über 200^0. Hart (*Engl. P.* 13950, (1885)); — durch Erhitzen von S mit $FeSO_4$ und ein wenig Luft. Terrell (*Engl. P.* 5930, (1884)); — durch Komprimierung zur Fl. und Dest. Villard (*Ann. Chim. Phys.* [7] **11**, (1897) 289; *C.-B.* **1897**, 2, 242), Ford (*Amerik. P.* 363547; *Chem. Ztg.* **1887**, 721); — durch Ueberleiten des Gases über Eisendrehspäne. *D. R.-P.* 48252.

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Farbloses Gas; nicht brennbar, unterhält nicht das Verbrennen; nicht einzuatmen; rötet bei Ggw. von W. Lackmus und entfärbt Fernambukopapier, Veilchen, Rosen u. a.

			Berzelius.	Thomson.	Clement u. Desormes	Moissan (*Traité de Chimie min.* **1904**, 375).	
S	32	50	49.97	53	59	32.06	50.04
2 O	32	50	50.03	47	41	32.00	49.96
SO_2	64	100	100.00	100	100	64.06	100.00

Spezif. Gewicht (bezogen auf Luft = 1): 2.193 Davy; 2.2222 Thomsen; 2.2277 Buff; 2.0412 Marchand; 2.247 Berzelius; 2.255 Gay-Lussac; 2.234 bei 15°, Bleekrode (*Proc. R. S.* **37**, (1884) 339; *J. B.* **1884**, 284); 2.2639 Leduc (*Compt. rend.* **125**, (1897) 571; *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1897) 94; *C.-B.* **1897**, 1, 1068; 2, 1044); bei 716, bzw. 724 mm Druck nach Zeuner 2.881, bzw. 2.910; nach Bauer (*Ann.* (*Wied.*) **55**, (1895) 184; *J. B.* **1895**, 21) 2.847, bzw. 2.882. — Weicht von dem aus 1 Vol. Schwefeldampf + 2 Vol. O = 2 Vol. SO_2 abgeleiteten Werte 2.21316 ab, da SO_2 in der Nähe seines Sdp. nicht völlig dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze folgt.

Die Dichte der gesättigten SO_2-Dämpfe läßt sich berechnen nach $\delta = 1.169\,(1 - m - 1.124\sqrt{1 - m} + 0.579^2)$; m = die in Einheiten des kritischen Wertes ausgedrückte Temp. Mathias (*J. de Physique* Bd. 1, III, (1892) 53; *Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **16**, (1892) 409; *J. B.* **1892**, 163).

Bezogen auf O_2 = 1, bei 0° und 1 Atm. Druck = 2.04835. Berthelot (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1418; *J. B.* **1898**, 22).

Bezogen auf W. von 4°, im gesättigten Zustand nach Cailletet u. Matthias (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1564; *J. B.* **1887**, 72):

Temp.	Dichte	Temp.	Dichte
7.3°	0.00624	100.6°	0.0786
16.5	0.00858	123.0	0.1340
24.7	0.0112	130.0	0.1607
37.5	0.0169	135.0	0.1888
45.4	0.0218	144.0	0.2495
58.2	0.0310	152.5	0.3426
78.7	0.0464	154.9	0.4017
91.0	0.0626		

Gegen die kritische Temp. (156°) hin nähert sich die Dichte im fl. und gesättigten Dampfzustand der gemeinsamen Grenze 0.52. — Dichte bei 0° = 0.002861, Linde (*Ann.* (*Wied.*) **56**, (1895), 563); = 0.00290. — Das Verhältnis v des von SO_2 tatsächlich eingenommenen Raumes zu dessen scheinbarem Vol. ist = 0.00044 (beobachtet), 0.00045 (ber.). *Wahres* spez. Gewicht = $\frac{\text{spez. Gew.}}{v}$ = 6.59 (beob.), 6.35 (ber.). Exner (*Monatsh. Chem.* **6**, (1885) 249; *Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **91**, (1885) 850). — Maximaldichte nach Linde = 6.26. — 1 l. SO_2 wiegt bei 0° und 760 mm Druck 2.862 g, nach Leduc 2.9267 g, nach Jacquerod u. Pintza (*Compt. rend.*. **139**, (1904) 129; *C.-B.* **1904**, 2, 583) 2.92664 g, bei 570 mm Druck 2.90896 g auf 760 mm umgerechnet, bei 380 mm Druck 2.89144 g; daraus folgt als Grenzwert für den Druck 0 mm 2.85624 g.

Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 100° = 0.003845, Regnault; 0.003856, Magnus; unter gewöhnlichem Druck, bezogen auf Luft = 0.00367:

zwischen	0° u. 10°,	10° u. 20°,	bei 50°,	100°,	150°,	200°,	250°.
=	0.004233,	0.004005,	0.003846,	0.003757,	0.003718,	0.003695,	0.003685;

bei gewöhnlicher Temp. für trockenes SO_2 0.00390, für feuchtes SO_2 0.00395 bis 0.00396. Amagat (*Compt. rend.* **73**, (1871) 184; **74**, (1872) 1299; *J. B.* **1871**, 55; **1872**, 41); bei 0° und 760 mm Druck 0.00390. Walker (*Proc. R. S.* **72**, (1903) 24; *J. B.* **1903**, 99). — Kann für Temperaturerhöhung um 1° bis zur Temp. 130° ausgedrückt werden durch $\frac{dV}{dt} = \alpha . V^{2.333}$; α = Ausdehnungskoeffizient bei 0°. de Heen (*Bull. Acad. Belg.* [3] **4**, (1882) 528; *J. B.* **1882**, 65). — SO_2 zeigt bei ca. 1690° nahezu die gleiche Ausdehnung wie N, also ist die annähernde Gültigkeit des Gay-Lussac'schen Gesetzes für SO_2 bis gegen 1700° erwiesen; dissoziiert sich nicht bei dieser Temp. Langer u. V. Meyer (*Ber.* **18**, (1885) 1803).

Zusammendrückbarkeit.

$\frac{pv}{p_1 v_1}$ =	1.0185;	1.0110;	1.0054;	1.0032;	1.0021;	1.0016.
bei	15°	50°	100°	150°	200°	250°

AMAGAT (*Compt. rend.* **73**, (1871) 185). — Bei Drucken über 1 Atm. wurde negative Abweichung, d. h. eine größere Zusammendrückbarkeit als dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz entspricht, beobachtet; zwischen 20 und 60 mm Druck positive Abweichung. HEMILIAN, MENDELEJEFF u. BOGUSKY (*Ber.* **11**, (1876) 1312; *J. B.* **1876**, 39). Bei mittleren Tempp. findet ein Zeichenwechsel der Abweichung schon bei Drucken weit unter ± 250 mm statt. FUCHS (*Ann.* (*Wied.*) **35**, (1888) 430; *J. B.* **1888**, 167). — Zusammendrückbarkeitskoeffizient = 0.025992. BERTHELOT (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1418).

Dampfspannung

Temp.	Atm.	Temp.	Atm.
50°	8.43	110°	33.95
60	11.09	120	41.56
70	14.31	130	49.97
80	18.09	140	60.00
90	22.47	150	71.45
100	27.82	155°4 (krit. Temp.)	78.9

SAJOTSCHEWSKY (*Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **3**, (1879) 741; *J. B.* **1879**, 65). — Berechnung nach der Formel $\log p = A\,(D - \frac{1000}{\Theta})$; A = 0.98215; D = 7.3593; $\Theta = A + 236$. ANTOINE (*Compt. rend.* **107**, (1888) 836; *J. B.* **1888**, 178). — Die Spannung des gesättigten Dampfes beim Sdp. würde in CO_2 um 3.9 mm, in N um 1.3 mm kleiner sein als im Vakuum. BRAUN (*Ann.* (*Wied.*) **34**, (1888) 943; *J. B.* **1888**, 167). — Die Konstanten der v. D. WAALS'schen Zustandsgleichung sind a = 0.028544; b = 0.005384. BERTHELOT (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1418; *J. B.* **1898**, 22).

Molekulargewicht = 64.046, BERTHELOT (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1418; *J. B.* **1898**, 22); = 64.01, JACQUEROD u. PINTZA (*Compt. rend.* **139**, (1904) 129; *C.-B.* **1904**, 2, 583). — Aus Siedepunktsregelmäßigkeiten ist auf die einfache Molekularformel SO_2 zu schließen. VERNON (*Chem. N.* **64**, (1891) 54; *J. B.* **1891**, 180).

Molekularvolumen bei 0° und 1 Atm. Druck = 0.97632, BERTHELOT; bezogen auf W. von 4° = 48, O. E. MEYER (*Theorie der Gase*, **220**). — Mittlere Weglänge der Moleküle $\lambda = 46.10^{-7}$, Moleküldurchmesser = 17.10^{-9} cm; EXNER (*Monatsh. Chem.* **6**, (1885) 249; *Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **91**, (1885) 850; *J. B.* **1885**, 37); = 80.10^{-9} cm. O. E. MEYER. — Bezeichnet man den Durchmesser der Molekularsphäre mit σ, dann ist $10^7\,\sigma$ nach O. E. MEYER = 8.0 mm, nach DORN (*Ann.* (*Wied.*) **13**, (1881) 378; *J. B.* **1881**, 9) = 6.9 mm.

Brechungsexponent bei 0° und 760 mm = 0.00460, MASCART (*Compt. rend.* **78**, (1874) 621; *Pogg. Ann.* **153**, (1874) 149); 0.00416 ∓ 2, WALKER (*Proc. R. S.* **72**, (1903) 24; *J. B.* **1903**, 99); bei 15° und Natriumlicht 1.000686. BLEEKRODE (*Proc. R. S.* **37**, (1884) 339; *J. B.* **1884**, 284). — In den Formeln $n - 1 = a\,(1 + \frac{B}{2}H)$ und $\frac{d}{H} = A'\,(1 + B'H)$, wo n = Brechungsexponent, H = Druck, d = Dichte bedeuten, ist B' bei 7.7° = 0.0322, $\frac{B}{2}$ bei 13° = 0.025. MASCART.

Brechungsvermögen bei 15°, bezogen auf $\frac{n-1}{d}$, = 0.236; auf $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$, = 0.157, BLEEKRODE; bei 24°, bezogen auf die Konstante A von CAUCHY nach $\frac{A-1}{d}$, = 0.23937; bezogen auf die n^2-Formel, = 0.14828; *Molekularrefraktion* = 15.32, bzw. 9.49. NASINI (*Ber.* **15**, (1882) 2888). — S. auch GUYE (*Arch. phys. nat.* [3] **23**, (1890) 204; *J. B.* **1890**, 120).

Dielektrizitätskonstante. — Nach BOLTZMANN (*J. B.* **1874**, 141, 143) ist $\sqrt{D}$ = 1.00260; nach KLEMENČIČ = 1.00477; (Brechungsexponent = 1.0007036). — Durch dielektrische Ueberströmung wird SO_2 zu $^1/_{10}$ in O und in CS_2 unl. S zersetzt. BERTHELOT (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1360; *J. B.* **1876**, 132). — Zeigt ein geringes Ansteigen des negativen Potentiales, wenn eines der als Katalysatoren bekannten Metallsalze zugefügt wird. Die Transformationsbeträge bewegen sich zwischen —0.017 und 0.131. OCHS (*Z. phys. Chem.* **19**, (1896) 188). — Die durch Röntgenstrahlen hervorgerufene relative Ionisation, bezogen auf Luft = 1, beträgt 2.3 (Dichte = 2.2), EVE (*Phil. Mag.* [6] **8**, (1904) 610; *C.-B.* **1904**, 2, 1586); für harte Strahlen = 4.79; für weiche Strahlen = 11.05 (Dichte = 2.193). CLUNG (*Phil. Mag.* [6] **8**, (1904) 357; *C.-B.* **1904**, 2, 932). — Absorptionsvermögen für Kathodenstrahlen bei 760 mm Druck = 8.51 cm^{-1} (Dichte = 0.00271 gcm^{-3}). LENARD (*Ann.* (*Wied.*) **56**, (1895) 255; *J. B.* **1895**, 251). — KUNDT u. RÖNTGEN (*Ann.* (*Wied.*) **6**, (1879) 332; **8**, (1879)

278; *J. B.* **1879**, 144) haben in SO_2 bei 100° und 20 Atm. Druck eine elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene im Sinne des umfließenden Stromes nachgewiesen.

Elektrische Leitfähigkeit ist in der Nähe der kritischen Temp. für fl. SO_2 sehr gering (s. fl. SO_2), für gasförmiges SO_2 oberhalb der kritischen Temp. gleich Null. BARTOLI (*Gaz. chim.* **25**, 1 (1895) 205; *J. B.* **1895**, 47); BLEEKRODE (*Ann.* (*Wied.*) **3**, (1878) 161; *J. B.* **1878**, 148).

Zeigt ein ultraviolettes *Absorptionsspektrum* mit starkem Absorptionsbande zwischen 3179 und 2630 und einem schwächeren zwischen 3440 und 2300. LIVEING u. DEWAR (*Chem. N.* **47**, (1883) 121; *Proc. R. S.* **35**, (1883) 71; *J. B.* **1883**, 247).

Spezif. Wärme, bezogen auf Luft, = 0.3416; auf W., = 0.1544. REGNAULT (*J. B.* **1863**, 84). Das Verhältnis der spezif. Wärme bei konstantem Druck zu der bei konstantem Vol. innerhalb der Druckgrenzen 24.61 bis 79.81 cm und der Temperaturgrenzen 15.5° bis 33.7° = 1.2561. P. A. MÜLLER (*Ann.* (*Wied.*) **18**, (1883) 94; *J. B.* **1883**, 137).

Abkühlungsvermögen beträgt bei 15,5° und 760 mm Druck für einen Temperaturüberschuß von 60° = 0.021; von 45° = 0.011. WITZ (*Compt. rend.* **92**, (1881) 405; *J. B.* **1881**, 1086).

Bildungswärme: α-S (fest), $O_2 = SO_2$ (Gas) + 83.2 Kal., DULONG; 82.2 Kal., HESS; 73.8 Kal., ANDREWS; 71.2 Kal., 71.072 Kal., 71.04 Kal., FAVRE u. SILBERMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, (1852) 468); 69.1 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **84**, (1877) 674); 71.08 Kal., THOMSEN (*Thermische Untersuchungen* 2, 247; *Ber.* **13**, (1880) 959); 71.08, Kal. PETERSEN (*Z. phys. Chem.* **8**, (1891) 609). — β-S (fest), $O_2 = SO_2$ (Gas) + 71.72 Kal., THOMSEN; 71.72 Kal., PETERSEN. — γ-S (fest), $O_2 = SO_2$ (Gas) + 69.1 Kal., BERTHELOT (*J. B.* **1877**, 112); 71.99 Kal., PETERSEN. — S (Dampf), $O_2 = SO_2$ (Gas) + 80.2 Kal., BERTHELOT (*Annuaire pour l'an publié par le Bureau des Longitudes* **1877**, p. 395; *J. B.* **1877**, 127).

Diffundiert durch Quecksilber FARADAY; diffundiert nicht durch Quecksilber DIXON (*Chem. N.* **54**, (1886) 227; *J. B.* **1886**, 84).

Reibungskoeffizient (bezogen auf O = 1) = 0.654; (bezogen auf Luft = 0.000200) = 0.000145; O. E. MEYER (*Pogg. Ann.* **143**, (1871) 14; *J. B.* **1871**, 45); (bezogen auf O = 0.000212) zwischen 10 und 20° = 0.000138. O. E. MEYER u. SPRINGMÜHL (*Pogg. Ann.* **148**, (1873) 526); (bezogen auf O = 0.000 1873) = 0.0001225; nach O. E. MEYER, siehe v. OBERMEYER (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **73**, (1876) 433; *J. B.* **1876**, 43). S. auch PAGLIANI u. BATELLI (*J. B.* **1886**, 113).

Adsorption. — SO_2 adsorbiert sich an Glas. SCHUMANN (*Ann. Wied.* **27**, (1886) 91; *J. B.* **1886**, 85). — Von 1 qmm Glasoberfläche lösen sich ab unter normalem Druck beim Erwärmen von 0° bis 180° 0.00059 cmm SO_2. CHAPPUIS (*Ann.* (*Wied.*) 8, (1879) 1 u. 671). Die Adsorption ist am kleinsten in leeren Gefäßen, wird bei kleinen Volumina SO_2 größer in der Reihenfolge für Eisenspäne, Messing-, Glaspulver; bei großen Mengen SO_2 in der Reihenfolge für Messingpulver, Eisenspäne, Glaspulver. KAYSER (*Ann.* (*Wied.*) **15**, (1882) 624; *J. B.* **1882**, 59).

Absorption und Löslichkeit. — 1. *In Wasser.* — 1 Vol. W. absorbiert bei 760 mm Druck und Tempp. zwischen 0 und 20° $79.789 - 2.6077\,t + 0.029349\,t^2$ Vol. SO_2; 1 Vol. der gesättigten wss. Säure enthält dann bei t° $68.861 - 1.87025\,t + 0.01225\,t^2$ Vol. gasförmige SO_2; für Tempp. zwischen 21 und 40° ist der Absorptionskoeffizient $= 75.182 - 2.1716\,t + 0.01903\,t^2$ und der Gehalt der gesättigten wss. Säure an $SO_2 = 60.952 - 1.38898\,t + 0.00726\,t^2$ Vol. BUNSEN u. SCHÖNFELD (*Ann.* **95**, (1855) 2; *J. B.* **1855**, 281). — Absorptionskoeffizient $= 79.789\ (1 - 0.03268\,t + 0.000367\,t^2)$ WIEDEMANN (*Ann.* (*Wied.*) **17**, (1882) 349; *J. B.* **1882**, 72). — Bei 10° und 760 mm Druck lösen sich von einem Gase mit 10 Vol.-% SO_2 in 1 l W. 1.63 Gewichts-% SO_2. HARPF (*Chem. Ztschr.* **4**, (1905) 136; *C.-B.* **1905**, 1, 1208). — Die Löslichkeit bei t°, dem Drucke p und einer Stärke der Lsg. x ist $= \log \frac{p}{-1^1/_2 + 335\,x} - 0.0185 \frac{t}{1 + \alpha t}$. VAN DER WAALS (*Ber.* **28**, (1885) 599; *J. B.* **1885**, 88).

Löslichkeit in W. nach CARIUS (*Ann.* **94**, (1855) 148):

Temp.	Vol. SO_2	Temp.	Vol. SO_2
0°	68.861	5°	59.816
1	67.003	6	58.080
2	65.169	7	56.369
3	63.360	8	54.683
4	61.576	9	53.021

Temp.	Vol. SO_2	Temp.	Vol. SO_2
10°	51.383	26°	29.748
11	49.770	27	28.744
12	48.182	28	28.744
13	46.618	29	27.754
14	45.079	30	26.788
15	43.564	31	25.819
16	42.073	32	24.873
17	40.608	33	23.025
18	39.165	34	22.122
19	37.749	35	21.234
20	36.206	36	20.361
21	34.986	37	19.502
22	33.910	38	18.658
23	32.847	39	17.827
24	31.800	40	17.03
25	30.766		

Nach Sims (*J. Chem. Soc.* (*London*) **14**, (1868) 1) beträgt das Gewicht und Vol. des von 1 g W. bei 760 mm Druck absorbierten SO_2 für die Tempp.:

	Gewicht	Vol.		Gewicht	Vol.
8°	0.168	58.7	32°	0.073	25.7
12	0.142	49.6	36	0.065	22.8
16	0.121	42.2	40	0.058	20.4
20	0.104	36.4	44	0.053	18.4
24	0.092	32.3	48	0.047	16.4
28	0.083	28.9	50	0.045	15.6

Absorption von SO_2 in W. bei variablem Drucke siehe Sims (*Ann.* **118**, (1861) 333). — Verteilung von SO_2 zwischen W. und $CHCl_3$ siehe Mc. Crae u. Wilson (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 11). Konstante der Verteilung gegen $CHCl_3 = 0.70$. Drucker (*Z. phys. Chem.* **49**, (1904) 579).

Aelteren Angaben zufolge absorbiert das W. an Gas: nach Fourcroy u. Vauquelin (*Crell Ann.* **1800**, 2, 307) bei 5° $^1/_7$ seines Gewichts und sein spez. Gew. ist alsdann 1.020; nach Priestley bei der gewöhnlichen Temp. nur $^1/_{25}$ seines Gewichts; nach Thomson bei 16° $^1/_{11}$ seines Gewichts oder 33-mal sein Vol., und erhält ein spez. Gew. von 1.0513; nach Davy 30-, nach Dalton 20-mal, nach Th. Saussure bei 18° 44-mal sein Vol.

Die Lösung in W. erfolgt unter Wärmeentwicklung. — SO_2 (Gas) + 250 Mol. W. . . . + 7.690 Kal.; SO_2 (kondensiert) + 300 Mol. W. . . . + 1.500 Kal., Thomson (*Ber.* **4**, (1873) 713). — SO_2, aq . . . 7.706 Kal., Favre (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 247; *J. B.* **1874**, 111). — SO_2 + 5 l W. von 12° . . . 8.340 Kal., Berthelot (*Compt. rend.* **96**, (1883) 142; *J. B.* **1883**, 172). — Die pro ccm SO_2 entwickelte Wärmemenge beträgt 0.000339 bis 0.000265 Kal., Chappuis (*Ann.* (*Wied.*) **19**, (1883) 21; *J. B.* **1883**, 141). — Verhalten der wss. Lsg. s. S. 457.

2. *In Alkohol.* — 1 Vol. A. nimmt unter 760 mm Druck bei t° auf: $328.62 - 19.65\,t + 0.3119\,t^2$ Vol. SO_2, und das spezif. Gewicht der Fl. ist dann $1.11937 - 0{,}014091\,t + 0.000257\,t^2$. Die bei 0° gesättigte alkoh. schweflige Säure enthält 216.4 Vol. Gas. Carius (*Ann.* **94**, (1855) 144; *J. B.* **1855**, 281). — 1 Vol. gesättigter Lsg. enthält nach Carius bei

0°	216.40 Vol. SO_2-Gas	13°	125.50 Vol. SO_2-Gas
1	207.70	14	120.50
2	199.29	15	115.78
3	191.16	16	111.34
4	183.32	17	107.19
5	175.36	18	103.32
6	168.48	19	99.74
7	161.49	20	96.44
8	154.78	21	93.42
9	148.36	22	90.69
10	142.22	23	88.24
11	136.36	24	86.08
12	130.79	25	84.20

Zusammendrückbarkeitskoeffizient für Lsgg. von 60 l SO_2-Gas in 1 l A. beträgt bei 18.9° = 0.0001024; bei 19.1° = 0.0001041; bei 20.3° = 0.0001028. Isambert (*Compt. rend.*

105, (1887) 375; *J. B.* **1887**, 106). — Beim Erhitzen der verd. alkoh. Lsg. im zugeschmolzenen Rohr tritt Zers. ein nach $4SO_2 + 4C_2H_5OH = C_2H_5SH + 3SO_2 {-OH \atop -OC_2H_5}$. ENDEMANN (*Ann.* **140**, (1866) 336). — Bei konz. Lsg. verläuft die Rk. nach 1) $C_2H_5OH + SO_2 = C_2H_5SO_2OH$. 2) $C_2H_5SO_3H + 3SO_2 = C_2H_5SH + 3SO_3$. 3) $3SO_3 + 3C_2H_5OH = 3SO_2 {-OH \atop -OC_2H_5}$. 4) $3C_2H_5O.SO_3H + 3C_2H_5OH = 3H_2SO_4 + 3(C_2H_5)_2O$. Beim Erkalten scheidet sich monokliner S ab. PAGLIANI (*Ber.* **11**, (1878) 155). — Beim längeren Aufbewahren der alkoh. Lsg. fällt kristallisierter S unter gleichzeitiger B. von CH_3CHO. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, (1898) 289).

3. *In anderen organischen Lösungsmitteln.* — Eisessig absorbiert bei 0° das 0.961-fache seines Gewichtes oder das 318-fache seines Vol., Ameisensäure das 0.821-fache ihres Gewichtes oder das 351-fache ihres Vol., Aceton das 2.07-fache seines Gewichtes oder das 589-fache seines Vol., SO_2Cl_2 das 0.323-fache seines Gewichtes oder das 187-fache seines Vol. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **24**, (1881) 168; *J. B.* **1881**, 172). — In Aceton bildet sich $(CH_3)_2C{\langle}{S-O \atop O-O}$, acetonschweflige Säure, in der Technik zur Erzeugung von Kälte benutzt. (*D. R.-P.* 47093.)

4. *In H_2SO_4.* — Konz. H_2SO_4 (spez. Gewicht 1.841) absorbiert das 0.009-fache ihres Gewichtes oder das 58-fache ihres Vol.; dabei sinkt das spezif. Gewicht auf 1.837. — Verd. H_2SO_4 löst mehr SO_2 und um so mehr, je verdünnter sie ist. KOLB (*Polyt. J.* **209**, (1873) 268; *J. B.* **1873**, 205). — Leitet man SO_2 durch H_2SO_4, so ist der Absorptionskoeffizient für H_2SO_4 vom spezif. Gewicht 1.84 bei 760 mm Druck und 17° = 28.14; bei 16° = 28.86, LUNGE (*Handbuch der Sodaindustrie*, 1. Auflage (1878), 1, 27); für H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1.841 = 5.8 und für H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1.839 = 8.9. Leitet man SO_2 nicht durch die Säure, sondern läßt es in einer Röhre über H_2SO_4 stehen, bis keine Absorption mehr bemerkbar ist, so erhält man dieselben Zahlen wie LUNGE; ferner für H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1.841

bei	26.9	42.0	50.9	62.3	84.2°
=	19.27	12.82	9.47	7.21	4.54;

für verd. Säuren bei 15° bis 16° und 760 mm Druck:

H_2SO_4 von dem spez. Gewicht		löst		
H_2SO_4 von dem spez. Gewicht	1.753	löst	20.83	Vol. SO_2
„ „ „ „ „	1.626	„	25.17	„ „
„ „ „ „ „	1.456	„	29.87	„ „
„ „ „ „ „	1.257	„	30.52	„ „
„ „ „ „ „	1.151	„	31.82	„ „
„ „ „ „ „	1.067	„	34.18	„ „

DUNN (*Chem. N.* **43**, (1881) 121; **45**, (1882) 270; *J. B.* **1881**, 62; *Ber.* **15**, (1882) 2275).

5. *In festen Körpern.* — 1 ccm oder 1.57 g *Holzkohle* absorbieren im Maximum 65 ccm SO_2, DE SAUSSURE (*Bibliothèque Britannique* **1812**, t. 49 u. 50); 165 ccm SO_2, FAVRE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 244; *J. B.* **1874**, 111). — Dabei tritt Verflüssigung ein. Die pro ccm Buchsbaumkohle verdichtete Menge beträgt bei p mm Quecksilber-Druck und 19° = 42.614 — 11.133 log p. KAYSER (*Ann. (Wied.)* **12**, (1881) 526; *J. B.* **1881**, 67). — Zur Benetzung von 1 g Kohle sind 0.204 ccm fl. SO_2 erforderlich. — Die Absorptionswärme beträgt pro ccm Gas + 0.000615 bis 0.000470 Kal., CHAPPUIS (*Ann. (Wied.)* **19**, (1883) 21; *J. B.* **1883**, 141); bezogen auf 1 g kondensiertes Gas = 0.168 Kal., FAVRE.

1 Teil *Kampfer* löst bei 0° und 725 mm Druck 0.880 T. SO_2 oder das 308-fache seines Vol. zur Fl. auf. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **24**, (1881) 172; *J. B.* **1881**, 172); s. auch BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, (1852) 326; *Ann.* **60**, (1846) 159). — Die Absorptionsfähigkeit des Kampfers und des *Kautschuks* für SO_2 zeigt annähernd dieselbe Gesetzmäßigkeit wie sie für die Absorption der Gase durch Fll. durch das HENRY'sche Gesetz bestimmt wird. REYCHLER (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **9**, (1893) 404; *J. B.* **1893**, 19). — Die Absorptionswärme für schwarzen Kautschuk beträgt 0.000256

bis 0.000245 Kal. pro ccm Gas; sie zeigt ein Steigen und langsames Abnehmen, der gleichzeitigen regelmäßigen Zunahme des äußeren Druckes entsprechend. —

3.406 g *Platinschwarz* absorbieren 5.73 ccm SO_2. — Die Absorption dauert nach drei Stunden noch fort, nach welchen 6.92 ccm SO_2 bei 548 mm Enddruck und einer abgegebenen Wärmemenge von 0.00527 Kal. absorbiert waren.

Die Absorptionswärme für *Meerschaum* von dem spezif. Gewicht 2.76 beträgt pro ccm SO_2 + 0.000461 bis 0.000253 Kal. Das zuerst absorbierte Gas erzeugt größere Wärmemengen als das zuletzt absorbierte. Die Zunahmen des äußeren Druckes, welche der Absorption gleicher Mengen SO_2 entsprechen, wachsen zuerst langsam, dann immer schneller.

Asbest und *Bimsstein* zeigen keine merkliche Absorption. Chappuis (*Ann.* (*Wied.*) **19**, (1883) 21; *J. B.* **1883**, 141).

B. Flüssiges und festes Schwefeldioxyd.

a) *Darstellung.* α) *Des flüssigen SO_2.* — 1. Man pumpt das trockene Gas in eine luftleere und abgekühlte Röhre bei einem Druck von 3 bis 5 Atmosphären. Faraday. — 2. Man leitet das nach 1. dargestellte Gas zuerst durch eine mit Eis umgebene Woulf'sche Flasche, in welcher der meiste Wasserdampf verdichtet, dann durch ein Chlorcalciumrohr, in welchem der Rest zurückgehalten wird, dann in eine kleine Woulf'sche Flasche, welche mit einer Kältemischung, aus 1 T. NaCl und 1 T. Eis bestehend, umgeben ist, und aus welcher eine Schenkelröhre die Luft des App. und das nicht verdichtete Gas unter Hg leiten kann. Bussy. — 3. Man destilliert in einer langen, etwas gebogenen, zugeschmolzenen Glasröhre ein Gemenge von 1. T. Schwefel und 5 T. wasserfreier H_2SO_4 bei sehr gelinder Wärme, während der leere Schenkel durch eine Eismischung abgekühlt wird, unter mehrmaligem Zurückgießen der übergegangenen Säure, um sie von der beigemischten H_2SO_4 zu befreien. Wach (*Schw.* **50**, 26). — 4. Wasserfreie H_2SO_4 und trockenes Schwefelpulver, im Atomverhältnis von 2 : 1 im zugeschmolzenen Rohr in Berührung, verwandeln sich in einigen Tagen in flüssige schweflige Säure. Wöhler. — 5. Man leitet das Gas in ein Gefäß, welches von Ae. umgeben ist, durch den man mittels eines Blasebalgs einen starken Luftstrom treibt. Loir u. Drion (*Bull. soc. chim.* **1860**, 185; *J. B.* **1860**, 694). — 6. Durch Erhitzen von mit SO_2 gesättigter Holzkohle in zugeschmolzenen Röhren. Melsens (*Phil. Mag.* [4] **46**, (1873) 410; *Compt. rend.* **77**, (1873) 781; *J. B.* **1873**, 23). Hierbei bildet sich ein schwarzer Rückstand, aus dem Mellithsäure und Benzolpentakarbonsäure erhalten wurden. Verneuil (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **11**, (1894) 120; *Compt. rend.* **118**, (1894) 195; *C.-B.* **1894**, 1, 467). — Verflüssigung durch Absorption des gasförmigen SO_2 an festen Körpern s. gasförmige Säure, physikalische Eigenschaften. — Verflüssigung in Glasapp. ist gefährlich. Hofmann (*Ber.* **15**, (1882) 2667) ersetzt diese durch einen App. aus Kupfer. S. auch Krécsy (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 310; *C.-B.* **1905**, 1, 1203). — Die fl. Säure wird in gut verschlossenen Gefäßen unter 0° aufbewahrt.

Technische Darst. des flüssigen SO_2 nach dem Verfahren von Hänisch u. Schröder (*D. R.-P.* 26181, 27581, 36721; *Chem. Ind.* **1884**, 120; s. auch *Z. angew. Chem.* 1888, 448): SO_2 wird aus Röstgasen, die nicht mehr als 4 % SO_2 zu enthalten brauchen, durch W. in einem Koksturm absorbiert und aus der entstehenden schwachen Lsg. durch Erhitzen in der Art ausgetrieben, daß die latente Wärme des Wasserdampfes vollkommen ausgenutzt und eine verhältnismäßig sehr kleine Menge Kohlen gebraucht wird. Das Gas wird getrocknet und durch Druckpumpen aus Phosphorbronze, auch Eisen verflüssigt. Flüssiges SO_2 kommt in eisernen, auf mindestens 30 Atm. geprüften Zylindern oder großen Kesseln zur Versendung. — Ungefährlicher Transport, da der Druck bei 65.4° erst 20 Atm. beträgt, und da eine Rk. mit Fe bei einem Gehalt von 0.7 % W. erst oberhalb 70° stattfindet, andererseits aber fl. SO_2 nicht mehr als 1 % W. zu binden vermag; außerdem überziehen die unl. Reaktionsprodukte die Wand des Gefäßes und schützen dieses vor weiterem Angreifen. Lange (*Z. angew. Chem.* **1899**, 300). — Ueber die techn. Darstellung s. besonders bei A. Harpf (*Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge* von B. Ahrens, Bd. V, 1900).

β) *Darstellung des festen SO_2.* — 1. Man bringt die fl. Säure unter der Glocke der Luftpumpe zur raschen Vergasung. Ein Teil der Säure bleibt zu weißen Flocken erstarrt zurück. BUSSY. — 2. Man umgiebt das Gefäß, welches die fl. Säure hält, mit einem Gemenge von festem Kohlendioxyd und Aether. MITCHELL (*Ann. Pharm.* **37**, (1841) 356).

b) *Eigenschaften.* α) *Des festen SO_2.* — Weiße Flocken. BUSSY. — Spezifisch schwerer als die fl. Säure. — Der Erstarrungspunkt liegt ungefähr bei —79°, MITCHELL; bei —76.1°, FARADAY (*Compt. rend.* **53**, (1861) 846); bei —72.70°, WALDEN u. CENTNERSZWER (*Z. phys. Chem.* **42**, (1903) 432).

β) *Des flüssigen SO_2.* — Wasserhelle sehr dünne Fl. —

1. *Spezifisches Gewicht.* — Spez. Gew. = 1.49 bei —20°, DUFOUR (*Compt. rend.* **53**, (1861) 846; *J. B.* **1861**, 38); 1.4911 bei —20.5°, PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1848) 336; *J. B.* **1847** und **1848**, 63); 1.4333 bei 0°, ANDREEFF (*Ann. Pharm.* **110**, (1859) 1; *J. B.* **1859**, 19); 1.42, FARADAY; 1.45, BUSSY; 1.359 bei 15°, BLEEKRODE (*Proc. R. S.* **37**, (1885) 339); 1.3667 bei 24°, NASINI (*Ber.* **15**, (1882) 2884); 1.4338 bei 0°; 1.3757 bei 21.7°, LADENBURG's Handwörterbuch.

Temperatur	Dichte	Temperatur	Dichte
0.0°	1.4338	120.45	1.0166
21.7	1.3757	130.3	0.9560
35.2	1.3374	140.8	0.8690
52.0	1.2872	146.6	0.8065
62.0	1.2523	151.75	0.7317
82.4	1.1845	154.3	0.6706
102.4	1.1041	155.05	0.6370

CAILLETET und MATTHIAS (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1565).

Dichte zwischen 90° und 156° = $1.2312\,(m - 0.569 + 1.655\sqrt{1-m})$; wobei m die in Einheiten des krit. Wertes ausgedrückte Temp. ist. MATTHIAS (*J. de Phys.* **1**, [III] (1892) 53; *Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **16**, (1892) 409).

2. *Ausdehnungskoeffizient und Volumveränderung.* —

Tabelle von LANGE (*Z. angew. Chem.* **1899**, 277).

Temp.	Spez. Gewicht	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient	Temp.	Spez. Gewicht	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient
—50°	1.5572	—	+30°	1.3556	0.00206
—45	1.5452	0.00156	+35	1.3411	0.00215
—40	1.5331	0.00157	+40	1.3264	0.00223
—35	1.5211	0.00158	+45	1.3111	0.00231
—30	1.5090	0.00160	+50	1.2957	0.00240
—25	1.4968	0.00162	+55	1.2797	0.00250
—20	1.4846	0.00164	+60	1.2633	0.00261
—15	1.4724	0.00166	+65	1.2464	0.00272
—10	1.4601	0.00169	+70	1.2289	0.00285
—5	1.4476	0.00172	+75	1.2108	0.00300
0	1.4350	0.00175	+80	1.1920	0.00315
+5	1.4223	0.00178	+85	1.1726	0.00330
+10	1.4095	0.00182	+90	1.1524	0.00350
+15	1.3964	0.00186	+95	1.1315	0.00370
+20	1.3831	0.00192	+100	1.1100	0.00390
+25	1.3695	0.00198			

Die *Volumänderung* beträgt:

Temperatur	PIERRE *Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 342	DRION *Ann. Chim. Phys.* [3] **41**, (1854) 36	ANDRÉEF *Ann.* **110**, 1	LANGE
— 30°	0.9511			0.9510
— 20	0.9656			0.9666
— 10	0.9828		0.9808	0.9828
0	1.0000	1.00000	1.0000	1.0000
+ 10	(Die Zahlen	1.01806	1.0200	1.0181
+ 20	von PIERRE	1.03756	1.0408	1.0375
+ 30	sind zum	1.05865	1.0625	1.0586
+ 40	Vergleich mit	1.08140	1.0853	1.0819
+ 50	0.9863 multi-	1.10607		1.1075
+ 60	pliziert.	1.13311		1.1389
+ 70	LANGE.)	1.16300		1.1677
+ 80		1.19664		1.2039
+ 90		1.23516		1.2452
+100		1.27958		1.2929

Bei etwa 95° ist die Ausdehnung der fl. Säure gleich derjenigen der gasförmigen. LANGE. Nach den Angaben von DRION müßte dieser Punkt über 100° liegen.

1 kg fl. SO_2 nimmt bei 38.65° den Raum von 0.754 lit. ein. *Chem. Ind.* **1890**, 436. *Ausdehnungskoeffizient* zwischen

156 und 155.5° = 0.7371; 155 und 154° = 0.1345
155.5 „ 155° = 0.2273; 154 „ 153° = 0.07721.

CAILLETET und MATHIAS (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1563; *J. B.* **1887**, 75).

Zusammendrückbarkeitskoeffizient bei 606 Atm. und —14° = 0.0003014. CAILLETET (*Compt. rend.* **75**, (1872) 77). — Nach LANGE (*Z. angew. Chem.* **1899**, 300):

Temperatur	Drucksteigerung für 1°	Zus.-Koeff.
15.4°	14.0 Atm.	0.000134
16.3	14.3	0.000132
18.6	14.1	0.000135
68.8	10.8	0.000271
92.1	8.3	0.000467

3. *Oberflächenspannung.* — 2.3 mg bei 15°. CLARK (*Chem. N.* **38**, (1878) 294; *Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **4**, 21, 244; *J. B.* **1880**, 80). — Die Kapillarität verschwindet bei der krit. Temp. und erscheint durch Druck nicht wieder. HANNAY (*Proc. R. S.* **30**, (1880) 478; *J. B.* **1880**, 44).

4. *Brechungsexponent.* — Ist gleich dem des Wassers, FARADAY, oder etwas größer, DELARIVE. — n = 1.350 für 15° und die D-Linie; 1.357 für 13° und Sonnenlicht, BLEEKRODE (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, (1886) 77); n = 1.340 für 20° und Na-Licht, DECHANT (*Monatsh. Chem.* **5**, (1884) 615; *J. B.* **1884**, 285); bei 24.1° für die Li-Linie = 1.33574; für die Na-Linie = 1.33835; für die Th-Linie = 1.34108. KETTELER (*Pogg. Ann.* **5**, 4, 404). — $\frac{n-1}{d} = 0.252$; $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = 0.153$ für 15° und Na-Licht. BLEEKRODE (*Proc. R. S.* **37**, (1884) 339; *J. B.* **1884**, 284).

5. *Elektrische Eigenschaften.* — *Dielektrizitätskonstante.* — Beträgt bei 23° = 14.8, LINDE (*Ann.* (*Wied.*) [2] **56**, (1895) 563), bei 22° = 12.35. SCHLUNDT (*J. of Phys. Chem.* **5**, 503). — Leitet die *Elektrizität* nicht. DELARIVE, MAGNUS (*Pogg. Ann.* **104**, (1858) 553; *J. B.* **1858**, 26). — Leitet (ganz trocken?) den Strom einer 250paarigen Säule so gut wie ein Metall und entwickelt am + Pol O, am — Pol anfangs nichts, dann Schwefel. KEMP (*N. Ed. J. of nat. and geograph. Sc.* **1**, 27). — Leitfähigkeit bei 0° = $0.9 \cdot 10^{-7}$. WALDEN u. CENTNERSZWER (*Bull. Acad.* (*St. Pétersbourg*) [5] **15**, 17; *C.-B.* **1902**, 1, 343).

6. *Kritische Daten.* — *Kritische Temp.* 140°, DRION (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56** (1859) 37); 157° bis 161°, LADENBURG u. WUNDT (*Ber.* **11**, (1878) 821); 155.4°, SAJOTSCHEWSKY (*Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **1879**, 741); 157.26° ± 0.2, CENTNERSZWER (*J. russ. phys. Ges.* **35**, (1903) 742; *J. B.* **1903**, 30); 154.4°, DEWAR (*Chem. N.* **51**, (1885) 27; *J. B.* **1885**, 60); GUYE (*Arch. sc. phys. nat.* [3] **23**, (1890) 204; *J. B.* **1890**, 120); 156.0°, CAILLETET u. MATHIAS (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1564). — Ein sehr geringer Gehalt an Luft erniedrigt den kritischen Punkt erheblich. CAILLETET u. MATHIAS. — Die molekulare Erhöhung der kritischen Temp. durch gelöste Stoffe ist unabhängig von deren Natur und beträgt für 1 Mol. in 100 ccm fl. SO_2 im Mittel 724°. CENTNERSZWER. — *Kritischer Druck* 78.9 Atm. — *Kritischer Koeffizient* = $\frac{\text{krit. Temp.}}{\text{krit. Druck}} = 5.4$. DEWAR, GUYE. — *Kritische Dichte* bezogen auf Luft, reduziert auf 0°

und 760 mm = 2.2. Guye (*Compt. rend.* **112**, (1891) 1257; *Ann. Chim. Phys.* [6] 26, (1891) 97; *J. B.* **1891**, 118); bezogen auf W. von 4°, bei dem kritischen Punkt in der Nähe von 156° = 0.520. Cailletet u. Mathias (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1565; *J. B.* **1887**, 75).

7. *Thermisches.* — *Siedepunkt* bei gewöhnlichem Druck — 10°, Faraday, Andreeff, Dufour; bei 759.2 mm Druck — 8°, Pierre (*Compt. rend.* **76**, (1873) 214), Drion (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56** (1859) 5; *J. B.* **1859**, 19); bei 760 mm Druck — 10.08°, Regnault (*Mém. de l'Acad. des sc.* **26**, (1863) 526; *J. B.* **1863**, 70); bei 744 mm Druck — 10.5°, Bunsen; bei 757 mm Druck — 10°, Nadeschdin (*J. B.* **1885**, 131). — Eignet sich für ebullioskopische Zwecke. Molekulare Siedepunktserhöhung beträgt 15.00; berechnet nach der Vant'Hoff-Beckmann'schen Formel 15.02. Manche Elektrolyte geben jedoch abnorme Zahlen. Walden (*Ber.* **32**, (1899) 2862). Aus der Konstanten 15.00 geht hervor, daß fl. SO_2 monomolekular ist. Walden u. Centnerszwer (*Bull. Acad.* (*St. Pétersbourg*) [5] **15**, 17; *C.-B.* **1902**, 1, 343). Nach Vaubel (*J. prakt. Chem.* [2] **57**, (1898) 351) beträgt die Molekulargröße beim Sdp. $(SO_2)_{1.78}$.

Verdampfungswärme. Vergast bei gewöhnlicher Temp. sehr schnell, erzeugt dabei heftige Kälte, wodurch der nicht vergaste, fl. bleibende Teil unter den Sdp. abgekühlt wird, so daß die Vergasung immer langsamer erfolgt; macht W. gefrieren, zu dem man es gießt. — Beim Durchleiten eines starken Luftstromes kühlt sich SO_2 bis zu — 50° ab, Loir u. Drion, unter vermindertem Druck auf — 68°. Faraday (*Compt. rend.* **53**, (1861) 846).

Latente Verdampfungswärme für 1 g. fl. SO_2 beträgt im Mittel 91.7 Kal. Chappuis (*Compt. rend.* **104**, (1887) 897; *J. B.* **1887**, 238); berechnet nach der Formel von Clapeyron $L = \frac{T}{E}\left(\frac{1}{de} - \frac{1}{dv}\right)\frac{dp}{dt}$ bei 0° zu 91.2 Kal. Chappuis (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1007; *J. B.* **1888**, 311). Bei den Tempp.

	0	10	20	30	40	50	60°
ist L =	91.2	88.7	84.7	80.5	75.5	70.9	69.0 Kal.

Cailletet u. Mathias (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1563; *J. B.* **1887**, 76). — L = 88,2 Kal. Favre. — Zu berechnen nach der Formel $L = 91.87 - 0.3842\ t - 0.000\,340\ t^2$; zwischen 0° und 50° = 91.87 — 0.3842 t. Mathias (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1148). — Molekulare Verdampfungswärme = 25674 J = 6157 Kal. Estreicher (*Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1904**, 183; *C.-B.* **1904**, 1, 1589). — S. auch Vaubel (*J. pr. Chem.* [2] **57**, (1898) 351). — Ist ϱ'_t die innere Verdampfungswärme bei t°, y_{20}^t die Wärmemenge, die nötig ist, um 1 g gesättigten SO_2-Dampf von 20 auf t° in gesättigtem Zustande zu erwärmen, so ist

bei	+ 155.8	151.85	144.08	128.00	121.00	102.65	20.00°
y_{20}^t =	— 41.72	37.70	33.52	31.17	32.82	29.20	0 Kal.
ϱ'_t =	+ 4.75	12.67	20.49	27.65	27.72	35.51	35.51 „

Mathias (*Compt. rend.* **119**, (1894) 851).

Zur Erzeugung von 1 ccm SO_2-Dampf aus fl. SO_2 sind 0.261 Kal., Favre (*Ann. Chim. Phys.* [3] **37**, (1853) 465); 0.2783 Kal. erforderlich.

Totale Verdampfungswärme	pro g	= 0.138	Kal.
„ Elastizitätswärme	„ „	= 0.0121	„
„ Disgregationswärme	„ „	= 0.1259	„

Cantoni (*Accad. dei Lincei Rend.* **1886**, II, 3 u. 43; *Ber.* **20**, (1887) 90).

Verflüssigungswärme für $\frac{SO_2}{2}$ = 5.6 44 Kal.; Kondensationswärme bei der Absorption durch Holzkohle für $\frac{SO_2}{2}$ = 5.367 Kal. Favre (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 244; *J. B.* **1874**, 111).

Spez. Wärme entspricht innerhalb der Temperaturgrenze — 20° bis 155.5° der Gleichung $m = 0.3172 + 0.0003507\,t - 0.000006762\,t^2$. Mathias (*Compt. rend.* **119**, (1894) 404; *C.-B.* **1894**, 2, 647).

Wärmekapazität zwischen — 20.6° und + 9.8° = 0.3178. Nadeschdin (*Exner Repert.* **1884**; *J. B.* **1885**, 131).

8. *Flüssiges SO_2 als Lösungsmittel.* — Fl. SO_2 löst etwas Phosphor, sehr wenig Schwefel; konz. H_2SO_4 und H_3PO_4 gar nicht; löst sich beim Erwärmen in 3 Vol. CS_2 und scheidet sich beim Erkalten wieder ab; löst Ae. mit gelber Farbe, aber ohne Veränderung, $CHCl_3$, Kolophonium und andere Harze und beim Erwärmen unter gelber Färbung Benzol. Sestini (*Bull. soc. chim.* [2] **10**, 226; *J. B.* **1868**, 152). — Verbindungen mit wasserfreier Schwefelsäure s. daselbst. — Ist mit S_2Cl_2 mischbar; selbst bei 100° ohne

Einwirkung. PRINZ (*Ann.* **223**, (1884) 355; *J. B.* **1884**, 345). — Löslich in fl. SO_2 sind ohne Färbung: KBr, NH_4CNS, CH_3NH_3Cl, $(CH_3)_2NH_2Cl$, $(CH_3)_3NHCl$, $(CH_3)_4NCl$, $(CH_3)_4NBr$; mit gelber Farbe: KJ, NaJ, NH_4J, RbJ, $(CH_3)_3SJ$, $(CH_3)_4NJ$, $(C_2H_5)_4NJ$; mit gelbbrauner Farbe $FeCl_3$; mit blauer Farbe $CO(SCN)_2$; auch viele organische Körper sind ll. Die Leitfähigkeit der Salze in fl. SO_2 ist erheblich, in einigen Fällen stärker als in gleich konz. wss. Lsg. WALDEN (*Ber.* **32**, (1899) 2862).

Unterhalb 0° bildet sich mit KJ die Verb. $KJ(SO_2)_4$, Jodkalium-„tetrasulfon" genannt, bei tieferer Temp. $KJ(SO_2)_{14}$. — Bei Zusatz von wenig KJ wird der Schmp. bis zu einem kryohydratischen Punkt erniedrigt, bei dem zuerst $KJ(SO_2)_{14}$ auftritt; durch weiteren KJ-Zusatz steigt der Gefrierpunkt bis zu demjenigen von $KJ(SO_2)_{14}$ oberhalb 23.4°, sinkt dann wieder bis zu einem zweiten eutektischen Punkte; dann tritt als Bodenkörper $KJ(SO_2)_4$ auf bis zu seinem Schmp. + 0.26°. — Viele Körper, z. B. J, HgJ_2, CdS_2 lösen sich bei Ggw. von KJ oder RbJ leichter als in ihrer Abwesenheit unter B. komplexer Verbb. WALDEN u. CENTNERSZWER (*Z. phys. Chem.* **42**, (1903) 432; *Bull. Acad.* (*St. Pétersbourg*) [5] **15**, 17; *C.-B.* **1902**, 1, 343; **1903**, 1, 378). — Reagiert mit PCl_3 durch eine glühende Röhre geleitet nach: $3PCl_3 + SO_2 = PCl_3S + 2PCl_3O$; gleichzeitig setzt sich etwas S ab. MICHAELIS (*Jenaische Zschr. f. Mediz. u. Naturw.* 7, (1871) 110; *J. B.* **1871**, 247). — Reines, absolut wasserfreies fl. SO_2 ist bei Tempp. bis 100° nahezu ohne Einw. auf Fe. Technische Säure greift Fe deutlich erst über 70° infolge geringen Wassergehaltes an nach: $2Fe + 3SO_2 = FeSO_3 + FeS_2O_3$. LANGE (*Z. angew. Chem.* **1899**, 300; *C.-B.* **1899**, 1, 961).

9. *Flüssiges SO_2 und Wasser.* — Rötet Lackmuspapier anfangs nicht, sondern erst nach längerer Zeit, wahrscheinlich indem es ihm die Elemente des Wassers entzieht. WILSON (*Chem. Soc. Qu.* **1**, 332; *J. B.* **1847** u. **1848**, 327). — Nimmt unterhalb seines Siedepunktes mit W. in Berührung gebracht nichts davon auf, vereinigt sich aber teilweise damit zu kristallisiertem Hydrat (vgl. unten); nimmt auch, im geschlossenen Rohr mit W. auf + 12° erwärmt, fast nichts davon auf. PIERRE. — Vermag überhaupt nur etwa 1 % seines Gewichtes an W. zu lösen. LANGE (*Z. angew. Chem.* **1899**, 304).

Tension des mit W. gesättigten fl. SO_2

bei	0.1	6.05	11.0	13.0°
	1131	1418	1703	1823 mm.

ROOZEBOOM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* [3] 29, *J. B.* 1884, 316). — Gießt man flüssiges SO_2 behutsam zu eiskaltem W., so setzt es sich als eine besondere Schicht unter dasselbe; taucht man dann einen Stab ein, so erfolgt durch die Wärmeentwicklung, die bei der Verb. zwischen W. und Säure stattfindet (und auch wohl dadurch, daß das W. seine Flüssigkeitswärme abgibt und zu Eis wird) heftiges Aufkochen durch Gasbildung. BUSSY. — Auch mit einem Stück Eis gerät flüssiges SO_2 augenblicklich ins Kochen. FARADAY.

V. *Hydrate des Schwefeldioxyds. Sog. Schweflige Säure.* A. *Hydrate.* 1. *Bildung.* — *α*) Beim Abkühlen nicht völlig getrockneten SO_2-Gases mittels einer Kältemischung. DELARIVE (*Ann. Chim. Phys.* [2] **40**, (1828) 405); PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, (1848) 416, *J. B.* **1847** u. **1848**, 368). — *β*) Beim Verdunsten der fl. Säure an feuchter Luft. DELARIVE. — *γ*) Beim Abkühlen einer gesättigten wss. Lsg. auf 0°, durch Schmelzen und nochmaliges Erstarren zu reinigen, PIERRE. — Wss. H_2SO_3 gibt bei −1.5° ein Kryohydrat. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] 6, (1878) 44). — Beim Einleiten des Gases in auf 0° abgekühltes Wasser, DÖPPING (*Petersb. Akad. Bull.* 7, 100; *J. B.* **1847** u. **1848**, 369), SCHÖNFELD (*Ann.* **95**, (1855) 19; *J. B.* **1855**, 281), mitunter erst beim Schütteln der Fl., die dann zum Kristallbrei gerinnt; beim Einleiten des Gases in auf 3 bis 4° gekühltes Wasser. GEUTHER (*Ann.*

224, (1884) 218; *Ber.* **17**, (1884) R. 403; *J. B.* **1884**, 339). — δ) Bei Einw. von fl. SO_2 auf Eis. VILLARD (*Ann. Chim. Phys.* [7] **11**, (1897) 289; *C.-B.* **1897**, 2, 242). — ε) Die B. ist möglich in jeder Lsg. von SO_2, die unter größerem Drucke gesättigt ist, als die Dissoziationsspannung des Hydrates bei der betreffenden Temp. Mit Sicherheit entsteht es, wenn die Lsg. mit einem Kristallfragment des Hydrates in Berührung gebracht wird. Kann bis gegen 170° erhalten werden, wenn man dasselbe in Berührung mit fl. SO_2 im Ueberschuß steigenden Drucken, bis gegen 250 Atm., aussetzt. Die zur Erhaltung des Hydrates notwendigen Drucke, schließen sich an die Dissoziationsspannung unter 12.1° nicht kontinuierlich an. ROOZEBOOM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas.* **3**, (1885) 39; *Ber.* **17**, (1884) *R.* 299). —

2. *Zusammensetzung.* — $SO_2,6H_2O$. VILLARD (a. a. O. und *Compt. rend.* **119**, (1894) 370). — 0.970 g W. verbanden sich mit 0.569 g SO_2 zu 1.539 g Hydrat; direkte Wägung des gebildeten Hydrates ergab 1.544 g, entsprechend denFormeln $SO_2,6.00H_2O$, bzw. $SO_2,6.06H_2O$. — S. auch BOUTY (*Compt. rend.* **99**, (1884) 31).

$SO_2,7H_2O$. GEUTHER. — Nach GEUTHER wird ein Mehrgehalt an W. dadurch hervorgerufen, daß beim Abfiltrieren bei 0° durch die infolge von Verdunstung des SO_2 entstehende Kälte Eisbildung eintritt. Bei raschem Abfiltrieren in bedecktem Trichter und späterem wiederholtem Auspressen bei etwa 8° Lufttemp. erhält man eisfreie Kristalle von der Zusammensetzung $SO_2,7H_2O$.

		Ber.	Gef.	
SO_2	64	33.7	31.5	32.1
$7H_2O$	126	66.3	(68.5)	(67.9)
$SO_2,7H_2O$	190	100.0		

$SO_2,9H_2O$. PIERRE. — PIERRE fand in nach α bereiteten Kristallen 24.2 %, in nach γ bereiteten, aber nicht umkristallisierten 25.1 bis 26.1 % SO_2. Ein Mehrgehalt an W., als der Formel $SO_2,9H_2O$ entspricht, beruht nach ihm auf Beimischung von Eis.

			Nach γ ber.
SO_2	64	28.32	27.85
$9H_2O$	162	71.68	72.15
$SO_2,9H_2O$	226	100.00	100.00

$SO_2,11H_2O$. DÖPPING.

		ber.	gef.	
SO_2	64	24.06	24.0	25.6
$11H_2O$	198	75.94	76.0	74.4
$SO_2,11H_2O$	262	100.00	100.0	100.0

DÖPPING vermutet, daß noch eine andere Verb. bestehe, die sich aus der Mutterlauge beim Abkühlen auf —6 bis —7° abscheide.

$SO_2,15H_2O$. SCHÖNFELD, DELARIVE.

			SCHÖNFELD. Mittel.	DELARIVE.
SO_2	64	19.16	18.58	20
$15H_2O$	270	80.84	81.42	80
$SO_2,15H_2O$	334	100.00	100.00	100

3. *Eigenschaften.* — Nach α) weiße zarte Blättchen, DELARIVE, oder verworrene trübe Kristalle, PIERRE; nach β) weiße schneeartige Masse; nach γ) anscheinend monokline Kristalle, PIERRE, Würfel mit abgestumpften Kanten, SCHÖNFELD; nach δ) kreuzweise verwachsene, nach den Oktaederflächen orientierte Nadeln, seltener quadratische Täfelchen oder Tetraeder des regulären Systems. VILLARD.

Schmelzpunkt: —2° bis —1°, DÖPPING; 3.4° ohne merkliche Gasentw., beim Abkühlen auf 0° wieder kristallisierend, SCHÖNFELD; unter Entw. von SO_2 bei +4°, PIERRE; desgleichen +4° bis +5°, DELARIVE; wenn vollkommen eisfrei (s. Zus.) +14°, GEUTHER.

Kritische Zersetzungstemp. von $SO_2,7H_2O$ im offenen Gefäß +7.1° bei 760 mm Druck, im geschlossenen Gefäß +12.1° bei 177.3 mm Druck. *Dissoziationsspannung*

Temp.	Tension	Temp.	Tension
0°	303 mm	10°	1177 mm
6	666	11.3	1503
7.05	754	12.05	1757
8.4	926	12.10	1773

Temp.:	12.9	14.2	15.3	17.1°
Aeußerer Druck.:	20	60	100	225 Atm.

Die Dissoziationsprodd. sind zwischen —9.5° und +12.1° flüssiges H_2O und gasförmiges SO_2, zwischen +12.2° und +17.1° fl. H_2O und fl. SO_2. Beim Punkte der Schmelzung des Eises (—2.6°) wird die Spannung des Hydrates bei Ggw. von Eis gleich derjenigen bei Ggw. einer Lsg. von SO_2. Neben dem Hydrat $SO_2,7H_2O$ können folgende Lsgg. von SO_2 existieren:

Temp.	Tension der Lsg.	SO_2, gel. in 1 T. W.
0°	310 mm	0.104
4	495	0.135
8	870	0.191
12.1	1773	0.310

Roozeboom (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **2**, (1884) 98; **3**, (1885) 29, 59, 73, 84; **4**, (1886) 65; *Ber.* **16**, (1883) 1857; **17**, (1884) R. 299; *J. B.* **1883**, 190; **1884**, 314; **1885**, 216).

Spezif. Gewicht größer als das des Wassers, Pierre; spez. Gew. der geschmolzenen eisfreien Kristalle bei + 14° = 1.147. Geuther. Aus dem spez. Gew. geht hervor, daß sich das Hydrat unter beträchtlicher Kontraktion aus den fl. Bestandteilen bilden würde. Roozeboom. —

B. *Lösung von Schwefeldioxyd in Wasser*; *Schweflige Säure schlechthin, wässerige schweflige Säure*; *Spiritus Sulphuris per Campanam.* — Entsteht durch Lösen von fl. oder Absorption des gasförmigen SO_2 in W. (s. fl. SO_2 und Wasser, S. 450; gasförmiges SO_2, physikalische Eigenschaften, S. 443). — Farblose Fl., vom Geruch des brennenden S und von saurem, trockenem Geschmack. — Enthält mindestens folgende Stoffarten: SO_2, H_2O, H_2SO_3, SO_3'', HSO_3', H; Drucker (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 579). — Enthält in der Kälte wahrscheinlich die orthoschweflige Säure $S(OH)_4$, die beim Erwärmen in H_2SO_3 und H_2O zerfällt, da in der Kälte 15.6% KOH mehr verbraucht werden als der B. von K_2SO_3 entspricht. Degener (*Festschrift der techn. Hochschule Braunschweig* **1897**, 451; *C.-B.* **1897**, 2, 936). — Beim Gefrieren des W. entweicht das Gas nicht, beim Kochen nur zum Teil, wenn dies nicht sehr lange fortgesetzt wird; an der Luft entweicht ein Teil des Gases, während der andere in H_2SO_4 verwandelt zurückbleibt. Nach Schönfeld gehorcht das Gas hierbei dem Henry'schen Gesetz, nach Sims (*Ann.* **118**, (1861) 345) und Perman (*J. Chem. Soc.* (*London*) **67**, (1895) 897) nicht. —

Der *Gefrierpunkt* liegt einige Grade unter 0°. — Wasser, das auf 100 Teile 9.43 Teile SO_2 gel. enthält, gefriert bei —3.1°. Roozeboom (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **3**, (1884) 29; *J. B.* **1884**, 319). —

Das *spezif. Gewicht* der gesättigten Säure ist bei 0°: 1.06091, bei 10°: 1.05472, bei 20°: 1.02386, bei 40°: 0.95548. Bunsen u. Schönfeld (*Ann.* **95**, (1855) 2; *J. B.* **1855**, 281); 1.040. Berthollet. Bei 15° ist das spezif. Gewicht und der Prozentgehalt an SO_2:

spez. Gew.	% Gehalt	spez. Gew.	% Gehalt
1.046	9.54	1.020	4.77
1.036	8.59	1.016	3.82
1.031	7.63	1.013	2.86
1.027	6.68	1.009	1.90
1.023	5.72	1.005	0.95

Anthon (*J. B.* **1860**, 684; *C.-B.* **1860**, 744). —

spez. Gew.	% Gehalt	spez. Gew.	% Gehalt
1.0028	0.5	1.0194	3.5
1.0056	1.0	1.0221	4.0
1.0085	1.5	1.0248	4.5
1.0113	2.0	1.0275	5.0
1.0141	2.5	1.0302	5.5
1.0168	3.0	1.0328	6.0

spez. Gew.	% Gehalt	spez. Gew.	% Gehalt
1.0353	6.5	1.0450	8.5
1.0377	7.0	1.0474	9.0
1.0401	7.5	1.0497	9.5
1.0426	8.0	1.0520	10.0

Scott (*Polyt. C.-B.* **1873**, 826); s. a. Sims (*Ann.* **118**, (1861) 333; *J. B.* **1861**, 54).

Bei 15.5° und 760 mm Druck steigt das spezif. Gewicht, das für eine 0.99 % SO_2 enthaltende wss. Lsg. 1.0051 beträgt, für je 1 % SO_2 um 0.005. Man berechnet das spezif. Gewicht, indem man den Prozentgehalt mit fünf multipliziert und das Prod. der Zahl 1000 hinzuaddiert. Giles u. Shearer (*J. Soc. Chem. Ind.* **4**, (1885) 303; *Ber.* **18**, (1885) R. 458; *Pharm. J.* **3**, (1885) 210).

Die *elektrische Leitfähigkeit* beträgt bei 25° C. für 1 Grammäquivalent, gelöst in

4 Lit. W.	= 19.19	256 Lit. W.	= 66.5
16 „ „	= 32.79	1024 „ „	= 77.1
64 „ „	= 50.1	4096 „ „	= 83.6

Ostwald (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 314); für unendliche Verdünnung bei 25° C: 378, Drucker (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 579). — Die äußerst verd. wss. Lsg. leitet 2.33 mal schlechter als ein Neutralsalz derselben Konz. Die Leitfähigkeit nimmt bei absteigender Temp. ab pro Grad um 0.0085, indem sich Hydrat bildet. Bouty (*Compt. rend.* **99**, (1884) 31). S. a. Eversheim (*Phys. Ztschr.* **4**, (1903) 503; *J. B.* **1903**, 25). — *Beweglichkeit des Anions* HSO_3', wenn die des H gleich 338 gesetzt wird, ist ca. 40. — *Konstante der elektrolytischen Dissoziation* = 0.016. Drucker (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 579). —

Wss. SO_2-Lsg. verhält sich *elektrooptisch* schwach negativ. Kerr (*Phil. Mag.* [5] **13**, (1882) 248; *J. B.* **1883**, 197).

Kapillaritätsmodul für das Radikal SO_3, bezogen auf ein Rohr von 0.5 mm Durchmesser und Temp. von 15° = 1.3. Valson (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1042; *J. B.* **1870**, 43).

Bildungswärme: (SO_2 (Gas), aq) . . . + 7.700 Kal.; (SO_2 (fl.) aq) . . . + 1.500 Kal.; (S,O_2, aq) . . . + 78.770 Kal.; (SO_2 (Gas), O,H_2, aq) . . . + 76.055 Kal. Thomson (*Ber.* **5**, (1872) 172 und 1019; *J. B.* **1872**, 64). Bei der Entstehung würden für jedes O 38.4 Kal. frei. Berthelot (*Compt. rend.* **106**, (1888) 773 und 925; *Ber.* **22**, (1889) R. 318).

VI. *Chemische Eigenschaften des Schwefeldioxyds.* A. *Des gasförmigen.* — a) Das Licht zers. die gasförmige Säure in S und H_2SO_4. — Läßt man nach Tyndall's Verfahren (*Chem. N.* **18**, (1868) 266; *J. B.* **1868**, 108) mittels einer Linse einen Kegel von Sonnenlicht durch eine mit SO_2 gefüllte Röhre fallen, so beobachtet man die B. aktinischer Wolken infolge der durch die chemischen Strahlen bewirkten Zers. des Gases. Morren (*Compt. rend.* **69**, (1869) 397). —

b) Durch den elektrischen Funkenstrom tritt langsamer Zerfall in S und SO_3 ein. Buff u. A. W. Hofmann (*Ann.* **113**, (1860) 129; *J. B.* **1860**, 27). — Diese Zers. hört auf, wenn das entstandene SO_3 eine gewisse Dampfspannung erreicht hat und schreitet nur dann bis zum völligen Verschwinden von SO_2 fort, wenn man das erzeugte SO_3 durch W. oder konz. H_2SO_4 fortnimmt. H. Deville (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **3**, (1865) 366; *J. B.* **1865**, 59). — Nur die Hälfte SO_2 wird zersetzt, dann tritt ein Gleichgewichtszustand ein; zugleich bildet sich mit den Elektroden PtS_2, und S wirkt auf SO_3 ein. Berthelot (*Compt. rend.* **96**, (1883) 298; *Ber.* **16**, (1883) 566). — Bei der Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf gleiche Vol. SO_2 und O entsteht S_2O_7. Berthelot (*Compt. rend.* **86**, (1879) 20; *Ber.* **12**, (1879) 275). —

c) Trockenes SO_2 und trockener Sauerstoff vereinigen sich selbst beim Leiten über platinierten Bimsstein bei 400° bis 450° nur in äußerst geringer Menge zu SO_3. Russell u. Smith (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 41; *C.-B.* **1900**, 649). — Die Umwandlung von SO_2 in festes SO_3 sollte erfolgen nach $SO_2 + O = SO_3$ . . + 34.4 Kal., in gasförmiges SO_3 nach $SO_2 + O = SO_3$ . . . + 22.6 Kal. Berthelot (*Compt. rend.* **90**, (1880) 1449). *J. B.* **1880**, 117). Diese Rk. tritt bei Anwendung trockener Körper auch bei 100° nicht ein, wohl aber, wenigstens teilweise, unter den Bedingungen des status nascendi bei der Verbrennung von S in trockenem O, oder wenn S und O oder Ozon sich unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen vereinigen. Berthelot (*Compt. rend.* **84**, (1877) 1408; *Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 310; *J. B.* **1877**, 90; *C.-B.* **1877**, 553). — Ueber die Vereinigung von SO_2 und O bei Ggw. von Kontaktkörpern s. SO_3.

d) In starker Hitze bei etwa 1200° tritt teilweise Zers. in S und SO_3 ein. H. Deville; Walden u. Centnerszwer (*Z. phys. Chem.* **42**, (1902) 432);

MORREN (*Compt. rend.* 69, (1869) 399). — Feuchtes SO_2-Gas zerfällt bei hoher Temp. und unter hohem Druck in S und konz. H_2SO_4. PRIESTLEY. BERTHOLLET (*Mém. de l'Acad.* **1872**, 599). — Ohne Druck beim Durchleiten durch ein rotglühendes Rohr wird das feuchte Gas nicht zers. FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* **24**, 234). Auch GEITNER (*Ann.* **129**, (1864) 140; *J. B.* **1864**, 140) beobachtete beim Durchleiten feuchten Gases durch ein dunkelrotglühendes Rohr oder beim Erhitzen trockenen Gases im zugeschmolzenen Rohr keine Zers. Nach einer kurzen Notiz HAUTEFEUILLE's (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **7**, (1867) 206; *J. B.* **1867**, 172) dagegen zerfällt SO_2 (ob trocken oder feucht, ist nicht angegeben) im zugeschmolzenen Rohr schon bei 440° in H_2SO_4 und S. — Nach SAINTE-PIERRE (*Compt. rend.* **74**, (1872) 52; *J. B.* **1872**, 178) erleidet freie SO_2, sowohl das fl. Anhydrid, als auch die konz. wss. Lsg., in zugeschmolzenen Glasröhren weder bei über einen Monat dauernder Erhitzung auf dem Wasserbade noch bei drei Jahre langem Stehen bei gewöhnlicher Temp. die geringste Veränderung. — Die in den früheren Auflagen (4. Aufl. I, 611; 5. Aufl. I, 617) enthaltene Angabe der Zers. feuchten Gases im glühenden Rohr *ohne* Druck, nach PRIESTLEY u. BERTHOLLET, beruht nach GEITNER auf Irrtum, da sie a. a. O. nicht vorkommt und da BERTHOLLET später (*Ann. Chim.* **2**, 54) ausdrücklich dem Druck eine Mitwirkung zuschreibt. — Bei Ggw. von Alkalien oder Alkalisulfiden findet unter B. von Sulfat die Zers. schon unterhalb 400° statt. RITTER (*C.-B.* **1860**, 711). — Gibt beim Zers. durch Wasserdampf H_2S. HARTMANN (*Polyt. J.* **237**, (1880) 143; *J. B.* **1880**, 1279). —

e) Wasserstoff mit SO_2 in trockenem Zustand durch eine glühende Röhre geleitet erzeugt W. unter Schwefelabscheidung. — Hierbei kann man bei nicht zu hoher Temp. auch H_2S erhalten. Unterhalb 280° findet zwischen den trockenen Gasen keine Einw. statt; auch die feuchten Gase reagieren bei gewöhnlicher Temp. selbst bei Beleuchtung nicht aufeinander. — Durch Entzünden des trockenen Gasgemisches an der Luft entsteht S, H_2S und Wasser. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, (1898) 289; *J. B.* **1898**, 307; *C.-B.* **1898**, 2, 407). Die Flamme wird bei Berührung mit W. intensiv blau und scheidet reichlich freien S aus unter H_2S-Entw. TRAUBE (*Ber.* **18**, (1885) 1894). — Die Rk. $SO_2 + 3H_2 = 2H_2O + H_2S$ liefert eine Wärmetönung von + 51.8 Kal., kommt aber bei gewöhnlicher Temp. nicht zustande, sondern nur, wenn man Zn auf SO_2 bei Ggw. von H_2SO_4 einwirken läßt, indem durch die Einw. von Zn auf SO_2 eine Hilfsenergie von 37.9 Kal. hinzutritt. BERTHELOT. — Wird ein Gemenge von SO_2 und H mit soviel O versetzt, als zur völligen Verbrennung des H nötig ist, und entzündet, so verbrennt es mit Explosionserscheinung, ohne SO_2 zu verändern. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, (1898) 167; *C.-B.* **1898**, 2, 171). —

f) Beim Ueberleiten über glühende Kohlen entstehen langsam, aber vollständig CO_2 und Schwefel. Vgl. EILSART (*Chem. N.* **52**, (1885) 183; *J. B.* **1885**, 457). — Bei Rotglut tritt Zers. ein in CO, COS, CS_2 und etwas freien Schwefel. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 298; *Ber.* **16**, (1883) 566); bei Weißglut wirken diese Prodd. weiter aufeinander ein und die Rk. verläuft nach $2SO_2 + 3C = 2CO + CO_2 + 2S$. SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend.* **114**, (1892) 296; *C.-B.* **1892**, 1, 473). — Die elektrisch zur Weißglut erhitzte Kohle zersetzt SO_2 nach: SO_2, 1 Vol. + 2C = S + 2CO, 2 Vol. LEPSIUS (*Ber.* **23**, (1890) 1637). — Beim Durchleiten von SO_2 und CO durch ein rotglühendes Rohr, ebenso beim Durchschlagenlassen von elektrischen Funken durch ein Gemenge beider Gase bildet sich teilweise CO_2 und Schwefel. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 298; *Ber.* **16**, (1883) 566). — Läßt man SO_2 eine Schicht glühender Kohlen durchstreichen und leitet das Gasgemisch in heiße Kammern, so findet Rk. statt nach $SO_2 + 2CO = 2CO_2 + S$. HÄNNISCH u. SCHRÖDER (*Polyt. J.* **258**, (1885) 225; *J. B.* **1885**, 2059). — Die Rk. wird durch Feuchtigkeit begünstigt. SMITH u. HART (*J. Soc. chem. Ind.* **5**, (1886) 643; *J. B.* **1886**, 2054), s. auch Engl. P. 6404. — SO_2 und CO_2 wirken erst bei Rotglut aufeinander ein unter B. geringer Mengen von CO, COS und SO_2; beim Durchschlagen elektrischer Funken durch das Gasgemisch ent-

steht (infolge Zerfall der CO_2 in CO und O) CO und SO_3. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 298; *Ber.* **16**, (1883) 566). —

g) Verbindet sich mit Cl zu SO_2Cl_2 auch ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes beim Einleiten des Gasgemisches in Eisessig, beim Ueberleiten von SO_2 über mit Cl gesättigte Kohle, MELSENS (*Compt. rend.* **76**, (1872) 92; *J. B.* **1873**, 209); beim Einleiten von Cl in die Lsg. von SO_2 in Kampfer, auch HCO.OH vermittelt die Verb. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **24**, (1881) 168; *J. B.* **1881**, 171). — Vereinigt sich mit Br nicht unter gleichen Bedingungen. MELSENS. — Mit Fl tritt Zers. und Verbrennung mit gelber Flamme ein. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 224; *J. B.* **1891**, 400). — Gelinde erhitzter P bewirkt nach FOURCROY u. VAUQUELIN keine Zers. —

h) Manche Metalle verwandeln sich beim Erhitzen im SO_2-Strom, zum Teil unter Feuererscheinung in Oxyde und Sulfide. Kalium bildet auch $K_2S_2O_3$. SCHIFF (*Ann.* **117**, (1861) 92; *J. B.* **1861**, 119); BUFF u. A. W. HOFMANN. — Pd und Pt reagieren hierbei nach: $Pd + 3SO_2 = PdS + 2SO_3$, (nach HODGKINSON u. LOWNDES (*Chem. N.* 58, (1888) 187; *J. B.* **1888**, 660) wirkt glühendes Pt auf SO_2 nicht ein); Au bildet SO_2 und S, ohne daß das Metall angegriffen wird. Cu und Cd reagieren nach: $3Cu + 2SO_2 = CuSO_4 + Cu_2S$; außerdem bildet sich ein weißer, leicht sublimierbarer Nd. Ag verhält sich wie Cu, in geringen Mengen tritt auch noch SO_3 auf. Hg und Bi zeigen keine Einw. (Bestätigung der Angabe von SCHIFF). — Mg verbrennt unter Feuererscheinung und B. von $MgSO_4$, $MgSO_3$, MgS. — Sb bildet Sb_2S_3 und Sb_2O_3 (nach SCHIFF nur Sb_2S_3). Al, Zn, Ni, Co zeigen geringe Einw. unter B. von Sulfid. UHL (*Ber.* **23**, (1890) 2152). — Pyrophorisches Mn absorbiert SO_2 vollständig unter lebhaftem Erglühen nach: $3Mn + SO_2 = MnS + 2MnO \ldots + 82.4$ Kal. GUNTZ (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] 7, (1892) 275; *J. B.* **1892**, 745). —

i) Wird von wasserfreiem BaO von 200° an, weniger energisch von wasserfreiem SrO von 290° an absorbiert unter B. von Sulfit, ebenso von wassesfreiem CaO bei einer Temp., die höher als die des sd. W., aber unterhalb der Glühhitze liegt, SCHOTT (*Polyt. J.* **202**, (1871) 52); von 400° an unter B. von basischem Sulfit $Ca_6S_5O_{16}$; bei etwa 500° findet heftige Absorption statt, aber das Prod. zerfällt in $CaSO_4$ und CaS; MgO absorbiert von 426° an, sehr langsam, stets unter B. von Sulfat. BIRNBAUM u. WITTICH (*Ber.* **13**, (1880) 651). — Bei Einw. eines Gemisches von SO_2 und O auf gewisse Metalloxyde vereinigt sich außer der Absorption des SO_2 ein Teil SO_2 mit O zu SO_3 infolge Oberflächenwirkung. — Trockenes SO_2 wird von MnO_2 nicht absorbiert, RUSSELL u. SMITH (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 41; *C.-B.* **1900**, 1, 649); sehr heftig von PbO_2 unter Erglühen und B. von $PbSO_4$. WÖHLER. — Beim Einleiten von SO_2 in eine kalte wss. Suspension von MnO_2 bildet sich MnS_2O_6, $MnSO_3$ und $MnSO_4$ nach: $2MnO_2 + 4H_2SO_3 = Mn_2(SO_3)_3 + 3H_2O + H_2SO_4$; $Mn_2(SO_3)_3 = MnSO_3 + MnS_2O_6$; $MnSO_3 + O = MnSO_4$. Analog entstehen beim Einleiten in aufgeschlämmtes $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_3$, $Ni(OH)_3$, RuO_4 Sulfit und Dithionat; PbO_2 wird nicht merklich verändert; Ba-, Na-, Mg-Superoxyd geben Sulfat; H_2O_2 gibt H_2SO_4; auch HgO bildet kein Dithionat. J. MEYER (*Ber.* **34**, (1901) 3606; *C.-B.* **1901**, 2, 1328; *C.-B.* **1903**, 2, 480). — S. auch $H_2S_2O_6$, Bildung. —

k) Mit PH_3 zers. sich SO_2 bei gewöhnlicher Temp. in W. und Phosphorpersulfid. Gibt mit trockenem NH_3 Sulfaminsäure. MOISSAN (*Traité de Chimie Minérale* **1904**, 1, 560). — Verbindet sich bei gewöhnlicher Temp. mit trockenem NH_3 nicht; feuchtes NH_3 reagiert heftig unter teilweiser Zers. des Reaktionsprod. Löst man NH_3 in trockenem alkoholfreien Ae. und leitet SO_2 unter Kühlung ein, so wird $NH_2SO_2NH_4$ gefällt. DIVERS u. OGAWA (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 38; *C.-B.* **1900**, 1, 651). —

l) In feuchtem Zustande zersetzt sich 1 Vol. SO_2 mit 2 Vol. H_2S bei gewöhnlicher Temp. in W., $H_2S_5O_6$ und Schwefel. DALTON. Die trockenen Gase

wirken nach CLUZEL u. W. SCHMID nicht aufeinander ein; aber Hineinhalten eines benetzten Glasstabes veranlaßt sofort die Einw. W. SCHMID (*Zschr. Chem.* **11**, 50). — Bei Tempp. oberhalb 400° können beide Gase (erhalten durch Einw. von Wasser- und Schwefeldampf aufeinander bei Glühhitze) bei Ggw. von Wasserdampf nebeneinander bestehen. E. MULDER (*Scheik. Verh. en Onderz.* **2**, 1, 79; *J. B.* **1858**, 84). — Beim Ueberleiten über glühendes CaS tritt Zers. in $CaSO_4$ und S ein. C. W. HOFMANN (*Polyt. J.* **220**, (1876) 332; *Bull. Soc.* (*Paris*) **26**, (1876) 324). —

m) Trockenes HJ- und HCl-Gas zers. sich mit trockenem SO_2 zu W., S und J oder Cl. Bei Ggw. von W. findet keine Zers. statt. DUMAS (*Traité de Chimie* **1**, 146). — Bei der Einw. von SO_2 auf HJ nimmt MENCKE (*Chem. N.* **39**, (1879) 19; *J. B.* **1870**, 206) als intermediäres Prod. S_2J_2 an, das durch W. zu H_2SO_4 zers. wird. — Nach BERG (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **23**, (1900) 499; *C.-B.* **1900**, 2, 158) bewirkt länger fortgesetzte Einw. auf HJ oder Jodide Zers. unter B. von S, H_2SO_4 und einer intermediären Jodverb.; Licht und Wärme begünstigen die Rk. — Nach VOLLHARD (*Ann.* **242**, (1887) 93; *Ber.* **20**, (1887) R. 802) verläuft die Rk. nach: $SO_2 + 4HJ = 2H_2O + 4J + S$; $2SO_2 + 4H_2O + 4J = 2H_2SO_4 + 4HJ$; $3SO_2 + 2H_2O + 4HJ = 2H_2SO_4 + S + 4HJ$. Zugleich bildet sich auch etwas H_2S. — Wenig HJ kann also sehr viel SO_2 in S und H_2SO_4 verwandeln, da HJ stets zurückgebildet wird. —

n) Reagiert beim Ueberleiten über PCl_5 mit diesem nach: $SO_2 + PCl_5 = POCl_3 + SOCl_2$. SCHIFF (*Ann.* **102**, (1857) 111; *J. B.* **1857**, 105). — Gibt mit $AlCl_3$ die Verb. $AlCl_3,SO_2$. ADRIANOWSKY (*Ber.* **12**, (1879) 688). —

o) Gibt in Rk. mit NaCl, W. und Luft Na_2SO_4. Verfahren von HARGREAVES. — Mit Luft über ein Gemenge von NaCl und Fe_2O_3 oder besser CuO geleitet, bildet sich bei 500° quantitativ Na_2SO_4 und HCl. SCHULTZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 407). S. a. KRUTWIG (*Rec. trav. chim. Pays-Bas.* [2] **16**, (1897) 173; *J. B.* **1897**, 750; *C.-B.* **1897**, 2, 506). — Sauerstofffreies, mit Wasserdampf gesättigtes SO_2 gibt, über erhitztes NaCl geleitet, Na_2SO_3 und HCl, bis infolge umgekehrter Rk. ein Gleichgewichtszustand eintritt; bei Anwesenheit von O wird Na_2SO_3 zu Na_2SO_4 oxydiert. KEPPELER u. HÄNISCH (*Chem. Ind.* **28**, 173; *C.-B.* **1905**, 1, 1343). — Wird durch heiße $SnCl_2$-Lsg. zu H_2S reduziert. DONATH (*Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 663. — Gibt beim Ueberleiten über pulverisierte Jodide von K, Na, NH_4, Ba, Ca, Ag gelbe Verbb. vom Typus KJ,SO_2. AgJ färbt sich dabei ziegelrot. PÉCHARD (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1188; *C.-B.* **1900**, 1, 1198). — Festes KJ, KBr, KCl, KCNS, nicht KNO_3, absorbieren SO_2 und bilden Verbb. von 1 Mol. Salz mit 1 Mol SO_2. — Derartige Verbb. existieren auch in Salzlsgg. und bewirken, daß durch Einleiten von SO_2 in Lsgg. von CdJ_2, $(NH_4)_2SO_4$, NaBr, KNO_3, NH_4NO_3, KCl, NH_4Cl, NaCNS, KBr, NH_4Br, KCNS, NH_4CNS, KJ eine Löslichkeitserhöhung, bei NaCl, Na_2SO_4, $CdBr_2$, $CdCl_2$, $CdSO_4$ eine Löslichkeitserniedrigung eintritt. Die Leitfähigkeit der verd. Salzlsgg. wird durch Sättigung mit SO_2 erhöht; bei höherer Konz. tritt oft Verminderung der Leitfähigkeit ein. FOX (*Z. phys. Chem.* **41**, (1902) 458; *C.-B.* **1902**, 2, 778). Bestätigt von WALDEN u. ZENTNERSZWER (*Z. phys. Chem.* **42**, (1903) 432). Nach diesen treten in Lsgg. von 1.5% bis 24% KJ in SO_2 beim Erwärmen im zugeschmolzenen Rohr je nach der Konz. bei 78° bis 87° zwei Schichten auf, deren eine bei weiterem Erwärmen unter B. gelber Würfel (KJ) verschwindet; Lsgg. höherer und niederer Konz. scheiden sogleich festes Salz aus. In wss. verd. Lsg. sind die komplexen Verbb. von SO_2 zum größten Teil zerfallen. — Gibt beim Durchleiten durch eine ca. 40%ige kalte KCN-Lsg. nach einigen Tagen Kristalle von SO_2,KCN,H_2O. Beim Sättigen der Mutterlauge dieser Verb. mit SO_2 erhält man Kristalle von SO_2,KCN,SO_3KH. ETARD (*Compt. rend.* **88**, (1879) 649; *J. B.* **1879**, 322). — Ein Gasgemisch von SO_2 und O verbindet sich mit KJ zu K_2SO_4 und Jod. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 407, *J. B.* **1880**, 232). — PbJ_2 wird durch überschüssiges SO_2 in der Kälte teilweise, in der Wärme vollständig in $PbSO_3$ und HJ übergeführt. MICHAELIS u. KOETHE (*Ber.* **6**, (1893) 999). —

p) Nitrate werden beim Erhitzen im trockenen SO_2-Strom bei höherer Temp. in Sulfat und Stickoxyde umgewandelt. — Chlorate geben unterhalb 60° ClO_2, oberhalb 60° SO_3 neben SO_2 und Cl; feuchtes SO_2 wirkt schneller als trockenes, entwickelt aber kein ClO_2; daher scheint ClO_2 mit SO_2 nur bei Ggw. von W., dann aber vollständig, zu reagieren; bei gleich-

zeitiger Ggw. organischer Substanzen ist die Wkg. explosionsartig. — Chromate, Dichromate, Permanganate zeigen starke Oxydationsfähigkeit; Ag_2CrO_4 gibt Ag_2SO_4 und Cr_2O_3; Alkalichromate geben R_2SO_4 und $Cr_2(SO_4)_3$; ähnlich verhalten sich die Permanganate. HODGKINSON u. YOUNG (*Chem. N.* **66**, (1892) 199; *C.-B.* **1892**, 2, 890). —

q) Beim Ueberleiten von trockenem, mit dem gleichen Vol. H verd. SO_2-Gas über die Wasserstoffverbb. von Na, Li, K, Cs, Rb, Ca und Sr entsteht Hydrosulfit. MOISSAN (*Compt. rend.* **135**, (1902) 647; *C.-B.* **1902**, 2, 1354).

r) Besitzt dem Sonnenlicht ausgesetzt eine größere chemische Aktivität als im Dunkeln. STAS (*J. B.* **1867**, 150).

B. *Des wässrigen Schwefeldioxyds.* — Zeigt Säurecharakter, rötet Lackmus, entwickelt mit Karbonaten CO_2, bildet mit Basen Salze. — Verhalten der freien Säure und der Sulfite gegen Lackmus, Methylorange, Phenacetolin, Phenolphtalein, Rosolsäure s. THOMSEN (*Chem. N.* **47**, (1883) 123, 135, 184; *J. B.* **1883**, 1515); LUNGE (*Polyt. J.* **250**, (1883) 530; *J. B.* **1883**, 1536).

a) *Verhalten am Licht.* — Durch das Licht wird die wss. Säure, aus nach 1, 2 oder 8 dargestelltem Gase bereitet (vgl. S. 439), so verändert, daß sie aus Silberlsg. nach einiger Zeit etwas Ag_2S fällt und AgJ, AgBr und AgCl reduziert, welche Eigenschaften der vor dem Licht bewahrten Säure nicht zukommen. Sie verhält sich demnach wie eine sehr verd. Lsg. von $H_2S_5O_6$. Die nach 3, und nach H. ROSE auch die nach 4 bereitete verhält sich von vornherein so. STAS (*Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Prop., Leipzig* **1867**, 65; *J. B.* **1867**, 150). — Verd. Lsgg. in verschlossenen Glasröhren einen ganzen Sommer über den Sonnenstrahlen ausgesetzt, blieben zwei Monate lang ganz klar, dann entstanden S-Ausscheidung und Oxydation zu H_2SO_4. LOEW (*Instit.* **1873**, 67; *J. B.* **1873**, 164). —

b) *Verhalten beim Erhitzen.* — Durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 170 bis 180°, GEITNER, 150 bis 180°, BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, (1898) 289; *C.-B.* **1898**, 2, 407) wird die wss. Säure in S und H_2SO_4 zers., verdünnte rascher als konz.; aus konz. Säure bildet sich durch Einw. des S auf das W. auch H_2S. Nur unter starkem Druck findet die Zers. statt, s. Zers. des gasf. SO_2. — Der ausgeschiedene S hat blättrig kristallinische Struktur. GEITNER (*Ann. Pharm.* **124**, (1862) 128; *J. B.* **1862**, 59; *Ann. Pharm.* **129**, (1864) 140; *J. B.* **1864**, 140). — Der abgeschiedene S ist im äußeren Teile unl., im inneren löslich. BERTHELOT (s. S, amorph aus SO_2). —

c) *Verhalten gegen den elektrischen Strom.* — Unter dem Einfluß des elektrischen Stromes gibt fl. SO_2, das mit W. bedeckt ist, am positiven Pol S, am negativen Wasserstoff, DELARIVE; nach BERTHELOT dagegen scheidet sich bei der Elektrolyse der wss. SO_2 der S am negativen Pol aus (s. S, amorph, aus SO_2). — Es bildet sich dabei zuerst eine gelbbraune, Indigo kräftig entfärbende Flüssigkeit. SCHÖNBEIN. — Die Elektrolyse in wss. Lsg. gleicht der eines Salzes. O und Säure gehen an den positiven Pol unter B. von H_2SO_4; Wasserstoff reduziert am negativen Pol H_2SO_3 zu $H_2S_2O_4$, die bei Anwendung eines schwachen Stromes sichtbar abgeschieden wird, aber nach einiger Zeit, bei stärkeren Strömen sogleich, unter S-Ausscheidung zers. wird. GUEROUT (*Compt. rend.* **85** (1877) 225; *J. B.* **1877**, 166). — Bei Ggw. eines Mangansalzes kann quantitative Oxydation der schwefligen Säure zu H_2SO_4 erhalten werden. BÖHRINGER u. SÖHNE (*D. R.-P.* 117129). — Es werden bei der Elektrolyse S und H_2S gebildet. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **1880**, 1; *J. B.* **1880**, 1140). —

d) *Verhalten gegen Phosphor und seine Verbindungen.* — Mit P im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt, wird H_2SO_3 in H_2S umgewandelt. $H_2SO_3 + 3H_2O + 2P = 2H_3PO_3 + H_2S$. OPPENHEIM (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **1**, (1864) 163). — Unter wss. H_2SO_3 erhält P in einigen Wochen einen hellgelben Ueberzug, VOGEL JUN. (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 394). — Mit PH_3 zers. sich die wss. Säure

wie die gasförmige. — Bei 60 bis 70° verläuft die Rk. nach: $PH_3 + 2H_2SO_3 = H_3PO_4 + 2H_2O + S_2$; bei Ggw. von fein verteiltem Hg nach; $PH_3 + H_2SO_3 + Hg = H_3PO_2 + H_2O + HgS$. CAVAZZI (*Gaz. chim.* 16, (1886) 169; *Ber.* 19, (1886) 816). — Wss. H_3PO_3 bildet mit wss. H_2SO_3 erwärmt H_3PO_4 und H_2S nach: $3H_3PO_3 + H_2SO_3 = 3H_3PO_4 + H_2S$. Letzterer zers. sich mit der noch übrigen H_2SO_3 zu W. und S (und $H_2S_2O_6$). WÖHLER (*Ann. Pharm.* **39**, (1841) 252). — H_3PO_2 bildet mit H_2SO_3 eine Fl., die Indigolsg. kräftig entfärbt. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **61**, (1853) 193; *J. B.* **1853**, 312). — S. a. $H_2S_2O_4$. —

e) *Verhalten gegen Schwefel und seine Verbindungen.* — Reagiert mit S nicht; es wird nur eine unbestimmbare Menge $H_2S_5O_6$ gebildet. DEBUS (*Trans.* **53**, (1888) 347; *J. B.* **1888**, 487). — Schon im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temp., stärker bei höherer Temp. findet Einw. statt unter B. von $H_2S_2O_3$, $H_2S_3O_6$ oder $H_2S_4O_6$, bzw. beiden zugleich; aber nicht $H_2S_5O_6$. COLEFAX (*J. Chem. Soc.* (*London*) **61**, (1892) 199; *Chem. N.* **65**, (1892) 48; *C.-B.* **1892**, 1, 372). — Zers. sich mit H_2S in wss. Lsg. zu $H_2S_5O_6$ unter Abscheidung von Schwefel. STINGL u. MORAWSKI (*J. prakt. Chem.* [2] **20**, (1879) 76; *Ber.* **12**, (1879) 2018); es bilden sich hierbei S, $H_2S_4O_6$ und $H_2S_2O_4$. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [2] **45**, (1878) 5; *J. B.* **1878**, 206); s. a. HERTLEIN (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 291) und bei „Polythionsäuren". — Bei andauernder Einw. auf Alkalisulfide findet Spaltung in S und H_2SO_4 unter vorangehender B. von $H_2S_2O_4$ statt. VOLLHARD (*Ann.* **242**, (1887) 93; *Ber.* **20**, (1887) 803). — Ueber Einw. auf Metallsulfide s. „Sulfide". — Gibt mit Hydrosulfid Thiosulfat. DIVERS u. SHIMIDZU (*J. Chem. Soc.* (*London*) **45**, (1884) 270; *J. B.* **1884**, 388). —

f) *Verhalten gegen Metalle und Salze.* — Manche Metalle verwandeln die wss. H_2SO_3 teilweise in $H_2S_2O_4$, $H_2S_2O_3$, $H_2S_5O_6$ (s. diese), bilden außerdem Sulfid und scheiden S ab: so wirken Zn, Cd (GEITNER), Sn, Fe, Co, Ni. FORDOS u. GELIS. — Zn bildet $H_2S_2O_3$, $H_2S_3O_6$, $ZnSO_3$, S; Cd und Ni geben zunächst Sulfit, Thiosulfat und S, bei längerem Stehen viel Sulfid und Sulfat; Na, Al, Mg liefern H, Sulfit, Thiosulfat, Sulfat, Trithionat. SCHWEITZER (*Chem. N.* **23**, (1871) 293; *Am. Chemist* [2] **1**, (1871) 296; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **16**, (1871) 76; *J. B.* **1871**, 214). — Ni bildet NiS und grünes l. Salz; Cd verhält sich ähnlich: Pb wird schwarz, sonst nicht angegriffen; Hg wird nicht verändert, Cu, Ag zeigen ähnliches Verhalten. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, (1898) 176; *J. B.* **1898**, 403). — Zn und Fe bilden nach MITSCHERLICH Sulfit und Thiosulfat, nach SCHÜTZENBERGER Hydrosulfit und sekundär Thiosulfat, nach RIESLER-BEUNAT (*Pogg.* **216**, (1862) 470; *J. B.* **1862**, 60) bei Ueberschuß von H_2SO_3 $H_2S_5O_6$; (s. diese); s. a. HARPF (*Z. angew. Chem.* **1899**, 495). — Cu bildet bei gewöhnlicher Temp. bei Luftabschluß CuS und $CuSO_4$. BARRUEL (*J. Pharm.* **20**, 17). In erster Phase bilden sich $CuSO_3$ und $H_2S_2O_4$, in zweiter Phase $CuSO_4$ und H_2S; sekundär bildet sich noch basisches Sulfit. CAUSSE (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **45**, (1886) 3; *J. B.* **1886**, 441). — Mit Kupfer-Zink scheidet sich S ab, ebenso mit Platinwasserstoff; mit Palladiumwasserstoff wird H_2S entwickelt. GLADSTONE u. TRIBE (*Chem. N.* **37**, (1878) 245; *J. Chem. Soc.* (*London*) **33**, (1878) 306; *J. B.* **1878**, 192). — Beim Erhitzen mit wss. Säure auf 200° im geschlossenen Rohr bilden die meisten Metalle Sulfid, zum Teil kristallisiertes, und Sulfat. Pb und Bi bilden fast nur Sulfat neben S, kaum eine Spur Sulfid, Cu fast nur CuS und freie H_2SO_4 und hemmt zugleich die Zers., welche die Säure für sich erleidet; As bildet As_2O_3, kein Sulfid; Hg wird wenig, Au und Pt werden nicht angegriffen; auch viele Metalloxyde und Salze werden in Sulfide verwandelt; aber AgCl wird nicht merklich zers. und verhindert auch vollständig die Zers. der H_2SO_3 in H_2SO_4 und Schwefel. — Basische, in W. unl. Phosphate werden unter Druck in saure Phosphate übergeführt. PILTER (*Chem. Ind.* **1878**, 398; *J. B.* **1878**, 1124). — $Ca_3(PO_4)_2$ und $Mg_3(PO_4)_2$ geben in H_2SO_3 gelöst beim Erhitzen Diphosphat und Sulfit, $Ba_3(PO_4)_2$ und $Pb_3(PO_4)_2$ Monophosphat und Sulfit. ROTONDI (*Ber.* **15**, (1882) 1441; *J. B.* **1882**, 272), während nach GERLAND (*J. B.* **1870**, 312; **1871**, 280) aus $Ca_3(PO_4)_2$ sich hierbei die Verb. $Ca_3(PO_4)_2,SO_2,2H_2O$ ausscheidet. — Die mit verd. H_2SO_4 oder HCl gemischte H_2SO_3 entwickelt mit Zink H_2S: $3Zn + SO_2 + 3H_2SO_4 =$

$3ZnSO_4 + H_2S + 2H_2O$; dieser kann, wenn viel H_2SO_3 vorhanden ist, die Fällung von S veranlassen: Die kleinste Menge SO_2 gibt auf diese Weise eine leicht erkennbare Entw. von H_2S. FORDOS u. GÉLIS. — Mit in HCl gel. $SnCl_2$ erzeugt SO_2 (ebenfalls schon in kleinster Menge) braunes SnS. Hierbei entwickelt sich zugleich H_2S. WACKENRODER (*Pharm. Centr.* **1846**, 615). — Beim Kochen mit $SnCl_2$ für sich bildet sich $SnCl_4$ unter Schwefelausscheidung; hier wirkt SO_2 also oxydierend. MUIR (*Monit. sci.* [3] **12**, (1882) 783; *J. B.* **1882**, 1301). — Wird durch heiße $SnCl_2$-Lsg. zu H_2S reduziert. DONATH (*Z. analyt. Chem.* **36**, (1897) 663). — Verhalten gegen ammoniakalische Platinverbb. s. CARLGREN u. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 65; *J. B.* **1892**, 837). —

g) *Verhalten gegen Sauerstoff.* — Durch den O der Luft und oxydierend wirkende Substanzen wird die wss. H_2SO_3 in H_2SO_4 übergeführt (s. auch SO_3). — Die schwächere Lsg. oxydiert sich rascher beim Stehen an der Luft. REESE (*Ber.* **17**, (1884) R. 588). — Die Oxydation wird durch folgende Salze in der nachfolgenden Reihenfolge beschleunigt: $MnSO_4$, $MnCl_2$, $CuSO_4$; Chloride und Sulfate von Fe und Co; Sulfate von Ni, Zn, Cd, Mg; — Tl_2SO_4, K_2SO_4 und freie H_2SO_4 erwiesen sich unwirksam. L. MEYER (*Ber.* **20**, (1887) 3058; *J. B.* **1887**, 13). — Ueber den Einfluß der HJ bei der Oxydation siehe BERG (*Compt. rend.* **138**, (1904) 907; *C.-B.* **1904**, 1, 1392). — Die Reaktionskonstante der wss. H_2SO_3 als Reduktionsmittel beträgt $SO_2aq,O = + 63.634$ Kal. THOMSON (*Pogg. Ann.* **151**, (1874) 194; *Ber.* **6**, (1873) 1438); + 64.4 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **84**, (1877) 1408; *J. B.* **1877**, 90). —

h) *Verhalten gegen Halogene und Halogensäuren.* — Durch Halogene wird H_2SO_3 oxydiert zu H_2SO_4 unter B. von Halogenwasserstoff. — Ueber Einw. von Br bei Ggw. von gesättigter HBr s. LÉGER (*Compt. rend.* **115**, (1892) 946; *J. B.* **1892**, 534). — Durch J wird vollständige Oxydation nur dann erzielt, wenn die Lsg. nicht mehr als 0.03 bis 0.04 % SO_2 enthält, weil in konz. Lsg. Oxydation des HJ durch H_2SO_4 eintritt, BUNSEN, weil wss. H_2SO_3 und konz. HJ miteinander reagieren nach: $SO_2 + 4JH = J_4 + 2H_2O + S$ (etwas H_2S); doch wird J nicht frei, sondern unter B. von H_2SO_4 wieder in HJ zurückverwandelt: $2SO_2 + 4H_2O + J_4 = 2H_2SO_4 + 4HJ$. Vermieden wird die Reduktionswirkung des HJ, wenn die nicht allzu konz. Lsg. der H_2SO_3 in die Jodlsg. (nicht umgekehrt) gegossen wird. VOLLHARD (*Ann.* **242**, (1887) 93; *Ber.* **20**, (1887) R. 802; *J. B.* **1887**, 2400). — Konz. wss. H_2SO_3 gibt mit der entsprechenden Menge J oder Jodamylum Jodschwefelsäure. ZINNO (*N. Rep. Pharm.* **20**, (1871) 449; *J. B.* **1871**, 215). — Die Oxydation durch Halogene ist von Wärmeentw. begleitet: (SO_2aq, Cl_2) .. 73.907 Kal., THOMSON (*Pogg. Ann.* **151**, (1874) 194; *Ber.* **6**, (1873) 1438; *J. B.* **1873**, 98); SO_2 (gel.) $+ Br_2$ (fl.) $+ 2H_2O = H_2SO_4$ (verd.) $+ 2HBr$ (verd.) ... + 54.4 Kal.; SO_2 (verd.) $+ J_2$ (fest) $+ 2H_2O = H_2SO_4$ (verd.) $+ 2HJ$ (verd.) .. + 21.8 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **84**, (1877) 677; *J. B.* **1877**, 113). — Mit JCN werden H_2SO_4, HJ und HCN gebildet. MEINEKE (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 157; *J. B.* **1892**, 2564). — Ebenso werden die Sauerstoffsäuren der Halogene reduziert zu Halogenwasserstoff unter B. von H_2SO_4. — HJO_3 und HJO_4 werden unter gewissen Molekularverhältnissen zu J reduziert; in verd. Lsgg. tritt die Jodabscheidung erst nach Verlauf einiger Zeit auf; näheres, auch über die Messung dieser Zeitdauer, s. LANDOLT (*Berl. Akad. Ber.* **1885**, 249; **1886**, 193; *Ber.* **19**, (1886) 1317; **20**, (1887) 745); SELMONS (*C.-B.* **1887**, 502; *J. B.* **1887**, 37; *Ber.* **21**, (1888) 230). Vgl. ferner bei den Halogen und Halogensäuren. —

i) *Verhalten gegen Superoxyde.* — Wird in alkalischer Lsg. durch $KMnO_4$ fast völlig zu H_2SO_4 oxydiert; in saurer Lsg. wird etwa $^1/_5$ nur bis zu $H_2S_2O_6$ oxydiert. HEEREN; PÉAN DE ST. GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 374; *J. B.* **1858**, 383); BUIGNET (*J. Pharm.* [3] **36**, (1859) 122; *J. B.* **1859**, 660); FORDOS u. GÉLIS (*J. Pharm.* [3] **36**, (1859) 113; *J. B.* **1859**, 660). — Beim Eintropfen in wss. H_2SO_3 wird $KMnO_4$ nur bis zur Umwandlung von 89 % SO_2 in H_2SO_4 entfärbt, nach LUNGE u. SMITH (*J. Soc. chem. Ind.* **1883**, 460) infolge Verlust an SO_2 durch Verflüchtigung, nach DYMOND u. HUGHES (*Proc. Chem. Soc.* **1896/97**, Nr. 175, 42; *C.-B.* **1897**, 1, 629) infolge B. von $H_2S_2O_6$, indem zunächst Mn_2O_7 zu MnO_2 unter B. von H_2SO_4,

dann weiter zu MnO unter Bildung von $H_2S_2O_6$ reduziert wird nach: $17H_2SO_3 + 6KMnO_4 = 2K_2S_2O_6 + K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 6H_2SO_4 + 11H_2O$; vielleicht bildet sich als Zwischenstufe noch Mn_3O_4. Beim Eintragen von H_2SO_3 in einen Ueberschuß von $KMnO_4$ ist H_2SO_4 das einzige Prod. Auch Mn_3O_4, in W. suspendiert, gibt beim Eintragen in H_2SO_3 nur H_2SO_4; MnO_2 gibt H_2SO_4 und $H_2S_2O_6$. — Mit alkalischer Lsg. von Ueberosmiumsäure bilden sich schwefligosmiumsaure Salze. ROSENHEIM u. SASSERATH (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 124). H_2SO_3 oder Bisulfite zeigen mit einem Salze von Ti_2O_3 in wss. Lsg. Orange- bis Braunfärbung infolge B. von $H_2S_2O_4$, die sich rasch zers. Durch Einfließenlassen in NaOH erhält man $Na_2S_2O_4$. SPENCE AND SONS (*D. R.-P.* 141452). —

k) *Verhalten gegen Stickstoffsauerstoffverbindungen.* α) *Gegen Salpetersäure.* — HNO_3 wird durch schweflige Säure schwieriger als HNO_2 reduziert, außer bei Ggw. von H_2SO_4. Kocht man 1 Vol. HNO_3 von 1.4 spez. Gew. mit 5 Vol. wss. schwefliger Säure, so entwickeln sich N_2O und NO, bei weniger Wasser bildet sich vor dem Kochen plötzlich viel NO. Ein Gemisch von HNO_3 mit H_2SO_4 zerlegt die schweflige Säure je nach der Konzentration der H_2SO_4 in verschiedener Weise: 1. Einleiten von SO_2 in ein Gemisch von konz. H_2SO_4 mit 10 % starker HNO_3 und 24-stündiges Stehen der gesättigten Mischung erzeugt Absatz von Bleikammerkristallen. Wird derselbe gelöst und nochmals SO_2 eingeleitet, so färbt sich die dicht verschlossene Flasche beim Stehen dunkelviolett und behält diese Farbe unter einer Atmosphäre von SO_2. Diese Flüssigkeit hält nebeneinander schweflige Säure, welche an der Luft oder im Vakuum entweicht, und HNO_2. 2. Gemenge von HNO_3 und verd. H_2SO_4 werden bei mindestens 1.34 spez. Gew. der H_2SO_4 durch schweflige Säure unter B. von NO leicht zerlegt. Hat die H_2SO_4 1.396 spez. Gew. und sind 30 ccm derselben mit 5 bis 6 ccm HNO_3 von 1.25 spez. Gew. vermischt, so färbt schweflige Säure schon in der Kälte die Mischung tief grün, bewirkt Aufschäumen, Entw. von NO und zersetzt alle HNO_3. Bei größerer Konz. der H_2SO_4 (1.44 bis 1.496 spez. Gew.) werden die Mischungen nach einigem Einleiten blau, bei 1.53 spez. Gew. der H_2SO_4 grasgrün bis gelbgrün, bei 1.63 gelb und hierauf farblos. Also wird verdünnte HNO_3, welche schweflige Säure sonst nicht angreifen würde, zersetzt, falls sie in H_2SO_4 gelöst ist. Diese Verhältnisse sind im Bleikammerprozeß (vgl. daselbst) maßgebend. R. WEBER. — Tropft man flüssige SO_2 in Salpetersäurehydrat, so bilden sich rote Dämpfe und Bleikammerkristalle, die bei Ueberschuß von SO_2 wieder verschwinden, so daß wenig violette Masse, endlich wenig gefärbte H_2SO_4 zurückbleibt. SESTINI (*Bull. soc. chim.* [2] **10**, 226; *J. B.* **1868**, 152). HNO_3 wird unter Umständen, z. B. beim KJELDAHL-Prozeß, zu freiem N reduziert. YARDLEY (*Chem. N.* 52, (1885) 220; *J. B.* **1885**, 1948); A. SMITH (*Ber.* 6, (1874) 76). Wss. Lsgg. von HNO_3 und H_2SO_3 verhalten sich bei gewöhnlicher Temp. gegeneinander ganz indifferent. RASCHIG (*Z. angew. Chem.* 18, (1905) 1302). — β) *Gegen salpetrige Säure.* — Wss. HNO_2 oxydiert H_2SO_3 bei gewöhnlicher Temp. zu H_2SO_4; wendet man die durch Zerlegung von N_2O_4 mit W. entstehende HNO_2 an, so bleibt die zugleich entstehende HNO_3 unverändert. R. WEBER (*Pogg. Ann.* **127**, (1866) 543). Bei Anwesenheit von viel W. bildet sich N_2O; bei weniger W. oder beim Einleiten von SO_2 in die Lsg. von HNO_2 in H_2SO_4 von 1.4 spez. Gew. wird NO gebildet. In konz. H_2SO_4 gelöste HNO_2 wird durch SO_2 nicht verändert. Im übrigen entfärben sich verd. Gemische leichter als konzentriertere. R. WEBER (*Pogg.* **130**, (1867) 277). — In der Kälte erzeugt wss. HNO_2 mit H_2SO_3 anfangs Schwefelstickstoffsäuren, in der Wärme außer N_2O und NO auch NH_3. FREMY (*Compt. rend.* **70**, (1870) 61; *Chem. Centr.* **1870**, 108). — CLAUS (*Ann. Pharm.* **158**, (1871) 219) bezweifelt die B. von Schwefelstickstoffsäuren bei Abwesenheit von Alkali. — Es wird neben N_2O auch freier N gebildet. KUHLMANN

(*Polyt. J.* **211**, (1874) 24; *J. B.* **1874**, 1104). — Nach RASCHIG (*Ber.* **20**, (1887) 584, 1158, R. 625; *Ann.* **241**, (1887) 161; *Polyt. J.* **266**, (1887) 276; *J. B.* **1887**, 276; *Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1398; *C.-B.* **1904**, 2, 1482) erfolgt die B. von H_2SO_4 nicht durch direkte Oxydation der H_2SO_3 durch HNO_2, sondern durch Zerfall zunächst entstehender Kondensationsprodukte. Freie H_2SO_3 und HNO_2 in wss. Lsgg. treten so gut wie ausschließlich im Molekularverhältnis 1 : 1 zu der Verb. $ON.SO_3H$, Nitrososulfosäure, zusammen, die bei Ggw. von W. sofort zerfällt in H_2SO_4 und Nitroxyl: O=NH, welches sich weiter zu N_2O und W. zersetzt. Bei sehr großen Ueberschüssen von H_2SO_3 verläuft die Kondensation weiter nach dem Schema: ONOH → $ON.SO_3H$ Nitrososulfosäure → $HO.N(SO_3H)_2$ Hydroxylamindisulfosäure → $HO.NH.SO_3H$ Hydroxylaminmonosulfosäure → $HN(SO_3H)_2$ Imidosulfosäure → H_2NSO_3H Amidosulfosäure. Ist HNO_2 im Ueberschuß vorhanden, so bleibt die Rk. bei der zweiten Stufe stehen, weil es eben an H_2SO_3 fehlt, welche die Nitrososulfosäure weiter sulfurieren könnte. Die Nitrososulfosäure zerfällt in ONH (Nitroxyl) und H_2SO_4 und das Nitroxyl tritt mit einem Ueberschuß von HNO_2 zu W. und NO zusammen. Erst durch Zerfall der Kondensationsprodd., nicht durch direkte Reduktion der HNO_2 durch H_2SO_3, treten Stickstoffverbb. wie NO, N_2O, NH_2OH, NH_3, selbst freier N auf. — Ueber die Rk. in alkalischer Lsg. s. Sulfite. — γ) *Gegen Untersalpetersäure.* — Bei Ggw. von W. wirkt N_2O_4 nicht auf SO_2 ein, sondern löst sich zu HNO_3 und HNO_2, von denen nur letztere mit H_2SO_3 in Rk. tritt. N_2O_3 dagegen tritt direkt mit H_2SO_3 zusammen. RASCHIG. Nach R. WEBER entsteht mit N_2O_4 bei Ggw. von W. schon in der Kälte Nitrosylschwefelsäure. Die trockenen Gase, durch ein stark erhitztes Rohr geleitet bilden Salpetrigpyroschwefelsäureanhydrid, bei nicht genügend erhitztem Rohr entweichen die Gase unverändert. — Beim Zusammenbringen von trockenem SO_2 mit NO_2-haltigem CS_2 scheiden sich Bleikammerkristalle aus. FRIEDBURG (*Chem. N.* **47**, (1883) 52; *J. B.* **1883**, 307). — δ) *Gegen Stickoxyd.* — Trockenes NO und SO_2 wirken nicht aufeinander; sehr stark bei Ggw. von etwas W.; alles NO wird bei überschüssiger SO_2 in N_2O umgewandelt, N bildet sich nicht. In Berührung mit H_2SO_4 von 1.45 spez. Gew. findet weder in der Kälte noch in der Wärme Einw. zwischen NO und SO_2 statt, sondern nur Kontraktion durch Auflösung von SO_2 in H_2SO_4. Bei Anwendung schwächerer Säure von 1.32 spez. Gew. treten höchstens Spuren N_2O auf. Wirken NO, schweflige Säure und O bei Ggw. von W. aufeinander ein, tritt stets geringe Reduktion zu N_2O ein, auch bei Ueberschuß von O. Bei Ggw. von H_2SO_4, spez. Gew. 1.32, zeigte sich keine merkliche Menge von N_2O und Stickstoff. LUNGE (*Ber.* **14**, (1881) 2196; *J. B.* **1881**, 186). — 2 Vol. NO verdichten sich mit 1 Vol. SO_2 über W. in einigen Stunden zu wss. H_2SO_4 und 1 Vol. N_2O. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* **60**, (1835) 162). Die Umwandlung ist bei 22.5° selbst in vierzehn Tagen keine vollständige, auch bei der Temp. der Bleikammern keine rasche. R. WEBER (*Pogg.* **130**, (1867) 277). — ε) *Gegen Hydroxylamin.* — Mit einer saueren Lsg. von NH_2OH findet Rk. statt nach: $NH_2OH.HCl + HSO_3H = NH_2.SO_3H + H_2O + HCl$. RASCHIG.

l) *Verschiedenes.* — Aus wss. H_2SeO_3 wird Se als rotes, aus salzsaurer H_2TeO_3 wird Te als schwarzes Pulver gefällt; aus Hg- und Ag-Salzen wird allmählich, besonders beim Erwärmen, aus $AuCl_3$ sogleich Metall ausgeschieden.

VII. *Schwefligsaure Salze, Sulfite.* — Die schweflige Säure bildet neutrale Sulfite, R_2SO_3, und saure Sulfite, Bisulfite, $RHSO_3$. — Auch basische Salze sind bekannt.

a) *Neutrale und saure Sulfite.* A. *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Einw. von SO_2 oder von wäßriger schwefliger Säure auf die in W. aufgelösten oder verteilten Metalloxyde oder -karbonate. — 2. Durch Zers. von $H_2S_4O_6$ oder $H_2S_3O_6$ durch überschüssiges Alkali (s. bei diesen). — 3. Durch Erhitzen von S mit den Karbonaten von Ba, Sr, Ca und Wasser auf 120 bis 130° im zugeschmolzenen Rohr. Wird dabei über 150° erhitzt, so tritt *blaue*

Färbung der Flüssigkeit ein, die bei weiterem Erhitzen in Grün und dann in Braun übergeht. Beim Erkalten verschwindet die Farbe, und es bleibt eine gelbe Lsg. von Alkalipolysulfid und weißes Sulfit mit sehr wenig Sulfat. Eine Fixierung der Farbe gelang nicht. Beim Erhitzen von wss. Bariummono- oder -polysulfid für sich oder von S mit Alkalilösung trat die Farbe nicht auf. GEITNER. — 4. Die Metallsulfite werden auch u. U. durch Fällung eines Metallsalzes mit einem Alkalisulfit erhalten. — 5. Neutrale Sulfite entstehen aus sauren Sulfiten durch Erhitzen dieser mit Bikarbonaten imKohlendioxydstrom. (*D. R.-P.* 80390; *C.-B.* **1895**, 2, 205.)

B. *Eigenschaften.* a) *Der festen Salze.* — Die neutralen Sulfite sind geruchlos und zeigen, falls in W. löslich, einen scharfen, lebhaften Geschmack. Die neutralen Alkalisulfite sind in W. löslich und zeigen alkalische Reaktion; alle anderen sind unl. oder schwer l. — Die sauren Sulfite riechen stark nach SO_2. Die Bisulfite der Alkalien, der alkal. Erden und des Mg sind in W. lösl. und reagieren neutral oder schwach sauer. — Die Sulfite sind größtenteils isomorph mit den Karbonaten (vgl. z. B. Bd. II, 1, 319, 458): äußere Form, Kristallwassergehalt, Löslichkeit usw. zeigen große Uebereinstimmung. Untersuchungen über Sulfite siehe BERTHOLLET; FOURCROY (*Crell. Ann.* **1800**, 2, 405); VAUQUELIN; FORDOS u. GÉLIS (*Compt. rend.* **19**, (1843)); VOGEL sen. (*Journ. de Pharm.*, Sept. und Okt. **1843**); MUSPRATT (*Ann. Chem.* **50**, (1844) 259; **64**, (1847) 440); RAMMELSBERG (*Pogg. Ann.* **67**, (1846) 245); RÖHRIG (*Journ. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 217; *Ber.* **21**, (1888) 396). Bei den drei letztgenannten auch Vergleichung der Sulfite mit Karbonaten. — Die Salze enthalten meist Kristallwasser und sind schwierig ohne Zers. wasserfrei zu erhalten; mit Sicherheit gelingt dies nur bei $CaSO_3$, CARIUS, $PbSO_3$, MUSPRATT, RAMMELSBERG, Tl_2SO_3, RÖHRIG.

1. Beim Erhitzen zerfallen die Alkalisulfite, $PbSO_3$ und einige andere schwere Metallsulfite zu $^3/_4$ in Sulfat und zu $^1/_4$ in Sulfid: $4PbSO_3 = 3PbSO_4 + PbS$. Andere Sulfite, wie die der alkal. Erden, gehen unter SO_2-Entw. in Metalloxyd über. Nach GEUTHER (*Ann.* **224**, (1884) 218) bilden die neutralen und sauren Alkalisulfite beim Erhitzen Sulfat und Polysulfid. S. a. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, 78; *Ber.* **17**, (1884) R. 162). — Bei 150° ca. werden die Sulfite allgemein und die Bisulfite von Na, Mg und NH_4 bei ca. siebenstündigem Erhitzen in geschlossenen Röhren zersetzt unter B. von Sulfat, H_2SO_4 und Schwefel. Daher kann die reduzierende Wrkg. der Sulfite auf SO_2 nur bei Tempp. über 150° stattfinden. BARBAGLIA u. GUCCI (*Ber.* **13**, (1880) 2325). — 2. Beim Erhitzen mit Kohle, H, K, Na, Fe, Zn, Sn, Mn oder Sb gehen die meisten Metallsulfite in Sulfide über, indem der Sauerstoff vollständig entzogen wird. — 3. Beim Erhitzen der Alkalisulfite mit SO_2 auf 190° wird dasselbe in S und Sauerstoff zerlegt; der O oxydiert das Sulfit zu Sulfat; ist SO_2 im Ueberschuß, so fällt S aus, im anderen Falle verbindet sich K_2SO_3 mit S zu $K_2S_2O_3$. GEUTHER (*Chem. Soc. J.* **47**, (1885) 209). S. a. BARBAGLIA u. GUCCI. — 4. $POCl_3$ gibt mit wasserfreiem Sulfit $SOCl_2$. CARIUS (*Ann. Pharm.* **106**, (1858) 291; *J. B.* **1858**, 95).

b) *Verhalten der wässrigen Lösung.* — 1. An der *Luft* und durch *oxydierend wirkende* Verbb. geht sie ohne Aenderung ihrer Neutralität in Sulfate über. — a) Die sauren Sulfite geben bei jahrelangem Stehen in geschlossenen Röhren S, H_2SO_4 und Thionsäuren. SAINTE-PIERRE (*Compt. rend.* **62**, (1866) 632; **73**, (1871) 749; **74**, (1872) 52; *J. B.* **1872**, 177). — Die Sulfite von K, Na und NH_4 wurden gleich schnell und rascher als saure Sulfite und freie SO_2 oxydiert. BACHMANN (*Ber.* **21**, (1888) 175; *Americ. Chem. J.* **10**, (1888) 40); LEPETIT u. SATTA (*Collegium* **1904**, 311; *C.-B.* **1904**, 2, 1442). — Die Oxydation durch den Luftsauerstoff wird durch Hinzufügen von Alkohol vermieden, BIGELOW (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 493); durch sehr geringe Mengen eines Reduktionsmittels, z. B. Hydrochinon, A. u. L. LUMIÈRE u. SEYEWITZ (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **33**, (1905) 444; *C.-B.* **1905**, 1, 1580) oder durch Zusatz organischer Säuren oder von Haut-

pulver, Lepetit u. Satta, erheblich vermindert. — b) $KMnO_4$ oxydiert in saurer Lsg. unvollkommen, in neutraler und alkal. Lsg. vollkommen zu Sulfat. König u. Zatzek (*Monatsh. Chem.* **4**, (1883) 738; *Ber.* **16**, (1883) 2661). — c) Mit H_2O_2 verläuft die Oxydation nach $2H_2SO_3 + H_2O_2 = 2H_2O + H_2S_2O_6$; $H_2S_2O_6 + H_2O_2 = 2H_2SO_4$. Nabl (*Monatsh. Chem.* **22**, (1901) 737; *C.-B.* **1901**, 2, 1036). —

2. *Verhalten gegen Schwefel.* — Beim Kochen mit S wird $R_2S_2O_3$ und $R_2S_3O_6$ gebildet. — Nach Bellamy (*Compt. rend.* **91**, (1880) 330; *Ber.* **13**, (1880) 1975) gibt lösl. S, mit Na_2SO_3 gekocht, $Na_2S_2O_3$; unl. S dagegen Schwefelwasserstoffentwicklung, die beim Erkalten unter Ausscheidung von weißem S fortdauert. Vgl. S. 357. —

3. *Verhalten gegen Jod.* — Neutrales Sulfit gibt mit J nach Michaelis u. Koethe (*Ber.* **6**, (1873) 999) unter SO_2-Entw. Jodid und Sulfat; s. a. Kalmann (*Ber.* **20**, (1887) 568). Nach Zinno (*N. Rep. Pharm.* **20**, (1871) 449) soll J von Na_2SO_3 addiert werden; nach Michaelis (*J. B.* **1871**, 216) nicht. — Bei Einw. von J auf ein Gemisch von Sulfit und Sulfid entsteht Thiosulfat, und zwar nach Spring (*Ber.* **7**, (1874) 1157) durch das Zusammentreten der beiden durch J aus den komponierenden Salzen freigemachten Reste NaS und $NaSO_3$; während Otto u. Tröger (*Ber.* **24**, (1891) 1132) die Rk.: $Na_2S + J_2 = 2NaJ + S$; $Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$ annehmen. — Saure Sulfite bilden Bisulfat: $2NaHSO_3 + 2J_2 + 2H_2O = 2NaHSO_4 + 4HJ$. Bunsen; Fordos u. Gélis; St. Gillés; Rose; Spring u. Bourgeois (*Arch. Pharm.* **229**, (1891) 707; *C.-B.* **1892**, 1, 372). Nach Sokotow u. Maltschewsky (*J. russ. phys. Ges.* **1**, (1881) 169; *Ber.* **14**, (1881) 2058) entsteht $H_2S_2O_6$ nach: $2NaHSO_3 + J_2 = 2NaJ + H_2S_2O_6$. —

4. *Verhalten gegen Nitrit.* — Sulfit wirkt auf Nitrit unter B. von Schwefelstickstoffsäuren. Fremy (*Ann. Pharm.* **56**, (1845) 315); Claus (*Ann. Pharm.* **56**, (1845) 152 u. 158); Berglund (*Lunds Universitets Årskrift* 12 u. 13; *Ber.* **9**, (1876) 252 u. 1896); Raschig (*Ber.* **20**, (1887) 584 u. 1158, *Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1398). Nach Raschig tritt bei Einw. von saurem Sulfit auf ein Salz der salpetrigen Säure (der Uebersichtlichkeit wegen $N(OH)_3$ geschrieben), eine Hydroxylgruppe dieser zusammen mit dem an S gebundenen H des Bisulfits in Gestalt von H_2O aus, und die Reste beider Moleküle vereinigen sich zu dihydroxylaminsulfosaurem Natrium: $(HO)_2N.SO_2.ONa$. Wirkt hierauf ein weiteres Mol. Bisulfit, so wiederholt sich die Rk. und es entsteht hydroxylamindisulfosaures Natrium: $HO.N.(SO_2.ONa)_2$; auf dieses kann nochmals ein Mol. Bisulfit einwirken und das Ergebnis dieser Endreaktion ist nitrilosulfonsaures Natrium: $N.(SO_2.ONa)_3$. Die Salze zers. sich wieder durch Wasseraufnahme, aber jetzt geht die Hydroxylgruppe an den S und das Wasserstoffatom an N. Der normale, unter starker Erwärmung vor sich gehende Reaktionsverlauf, entsprechend der Gleichung $NaNO_2 + 3NaHSO_3 = N(SO_3Na)_3 + NaOH + H_2O$, geht nie ganz zu Ende, da das frei werdende Alkali der Rk. entgegen wirkt. Einen theoretischen Verlauf erhält man nur, wenn man stets soviel Säure hinzufügt, wie dem Alkali, welches entstehen kann, entspricht. Im anderen Falle kondensieren sich von den drei in Rk. tretenden Mol. Bisulfit nur zwei mit dem Nitrit, das dritte wird zum Neutralisieren des entstehenden Alkalis aufgebraucht nach: $NaNO_2 + 3NaHSO_3 = HON(SO_3Na)_2 + Na_2SO_3 + H_2O$. — Bei niedrig gehaltener Temp. wirkt zuerst 1 Mol. Nitrit auf 1 Mol. Bisulfit, dem aber augenblicklich ein zweites folgt, so daß aus 1 Mol. Nitrit und 2 Mol. Bisulfit das hydroxylamindisulfosaure Salz: $HON(SO_3Na)_2$ gebildet wird. — Zwischen neutralem Sulfit und Nitrit findet nach Divers und Mitarbeiter (*Journal of the College of Science. Imperial University. Tokyo, Japan.* Vol. 6, 7, 9, 11, 13; *J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 659; *Ber.* **20**, (1887) 1992; *Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 55; *C.-B.* **1900**, 1, 753) überhaupt keine

Einwirkung statt. Nach Raschig wirken beide Körper schwach aufeinander nach: $NaNO_2 + 3Na_2SO_3 + 2H_2O = N(SO_3Na)_3 + 4NaOH$, aber nur bei erhöhter Temp. und nur zum kleinen Teil, weil das entstehende freie Alkali den weiteren Fortgang hemmt. Vgl. bes. „Säuren des S und N und deren Derivate".

Aeltere Anschauungen nach Claus: a) Neutrale Lösungen, welche auf 1 At. KNO_2 wenigstens 4 At. K_2SO_3 halten, erwärmen sich beim Vermischen, werden alkalisch und trüben sich durch Ausscheidung eines Kristallbreis von tetrasulfammons. Kalium: $4K_2SO_3 + KNO_2 + 3H_2O = 5KOH + K_4O_4S_4O_8.NH$. Zersetzt sich die Lsg durch längeres Stehen in der Kälte oder durch zu starke Temperaturerhöhung infolge der Reaktion, so werden aus dem tetrasulfammons. Kalium schwefels. und trisulfammons. Kalium gebildet: $K_4O_4S_4O_8.NH + H_2O = KHSO_4 + K_3O_3S_3O_6.NH_2$. Kochen mit reinem oder angesäuertem W. zersetzt auch dieses letztere Salz in disulfammons. und schwefels. Kalium ($K_3O_3S_3O_6.NH_2 + H_2O = K_2O_2S_2O_4.NH_3 + KHSO_4$) oder endlich in NH_3, K_2SO_4 und SO_2. — b) In hinreichend verd. alkalischem KNO_2 erzeugt im Ueberschuß eingeleitetes SO_2 trisulfammons. Kalium. — c) Ist die Lsg. des KNO_2 konzentrierter und wird beim Einleiten von SO_2 nicht abgekühlt, so erstarrt sie bald zu einem Kristallbrei, welcher beim Behandeln mit k. W. trisulfammons. Kalium zurückläßt, während ein Kaliumsalz in Lsg. geht, welches sich unter B. von schwefels., disulfhydroxyazos. Kalium und anderen Prodd. weiter zersetzt. Kochendes W. erzeugt aus dem Salzgemenge unter Verschwinden des trisulfammons. Kaliums und des zweiten Salzes sulfazotins. Kalium und andere Prodd. — d) Verfährt man nach c), kühlt aber ab, so hält das nach längerem Einleiten von SO_2 sich abscheidende trisulfammons. Kalium ein von dem unter c) erwähnten verschiedenes Salz, dessen Lsg. in k. W. sich ebenfalls unter Ausscheidung von disulfhydroxyazos. Kalium und anderen Prodd. zersetzt. Dieses Salz, mit kochendem W. behandelt, zerfällt in N, N_2O und H_2SO_4, ohne das Verschwinden des trisulfammons. Kaliums zu bewirken. Claus. (Näheres s. Bd. II, 1; S. 66 u. ff.) — NO wird von Sulfitlsgg. unter B. von stickoxydschwefligen Salzen absorbiert. Raschig. (Vgl. Bd. II, 1 bei K und Na.) —

5. *Verhalten bei der Elektrolyse.* — Durch Elektrolyse der Alkalisulfite in ammoniakalischer Lsg. entsteht $H_2S_2O_3$. Halphen (*J. Pharm. Chim.* [5] **29**, (1894) 371; *C.-B.* **1894**, 1, 948). —

6. *Verhalten gegen Säuren.* — Die Sulfite werden durch CO_2 und H_3BO_3 nicht zers., wohl aber durch H_3PO_4, H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3AsO_4 usw., und zwar ohne Ausscheidung von S und, wenn nicht viel W. vorhanden ist, unter Aufbrausen durch Entw. von SO_2. S. a. Raoult (*Ann. Chim. Phys.* [6] **2**, (1884) 99; *J. B.* **1854**, 122). —

7. *Reaktion mit Nitroprussidnatrium.* — Wäßrige neutrale Sulfite färben sich mit Nitroprussidnatriumlösung schwach rosenrot, stärker bei Ggw. von $ZnSO_4$ oder Blutlaugensalz. Fügt man zur neutralen Lsg. ein Gemisch von viel $ZnSO_4$ und wenig Nitroprussidnatrium, so entsteht entweder sogleich oder, bei sehr wenig Sulfit, nach Zusatz von etwas Blutlaugensalz rote Färbung, bei größerem Gehalt daran purpurroter Nd. Thiosulfate und Dithionate geben diese Reaktion nicht. Boedeker (*Ann. Pharm.* **117**, (1861) 193; *J. B.* **1861**, 825). — Na_2SO_3 bildet hierbei Sulfitprussidnatrium $FeCyS,Na_5SO_3,9H_2O$. K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 31; *C.-B.* **1896**, 1, 359). —

8. *Reaktion mit Metallsalzen.* — Da die neutralen Sulfite mit Ausnahme der Alkalisalze und des Ammoniumsalzes in W. unl. oder schwer l. sind, geben die löslichen Sulfite mit den neutralen Salzen aller anderen Metalle Ndd., welche auf Zusatz von Säuren verschwinden. Bei dieser Umsetzung fallen die Sulfite von Ag, Ca, Sr, Ba, Cd, Hg'' (dieses als Doppelsalz), Tl, Pb, Fe'' nach dem Schema: $2M^IR^I + Na_2SO_3 = M^I_2SO_3 + 2NaR^I$ stets normal, unabhängig von Temp. und Verdünnung aus. Die Sulfite von Mg, Zn, Sn'', UO_2, Mn fallen bei niedriger Temp. und aus konz. Lsgg. normal aus, oder es entstehen die normalen Salze neben basischen Salzen; in verdünnteren Lsgg., in der Wärme oder beim Behandeln der normalen Sulfite mit h. W. bilden sich mehr oder weniger stark basische Sulfite. Stets basisch fallen bei der doppelten Umsetzung die Sulfite von Cu, Be, Al, Bi, Cr, Fe''', Co und Ni aus. Seubert u. Elten (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 44). —

Die Sulfite von Ag und Hg unterscheiden sich wesentlich von den meisten anderen schweren Metallsulfiten. In vielen Eigenschaften, z. B. in der Zers. unter Metallausscheidung, in der relativen Unlöslichkeit in Säuren, in der B. von Doppelsalzen, gleichen sie den Chloriden, Jodiden und

Cyaniden; in anderen, so darin, daß sie sich nicht an der Luft oxydieren, den Sulfonaten. DIVERS u. SHMIDZU (*J. Chem. Soc.* (*London*) **49**, (1886) 577). Vgl. unter Konstitution S. 467. — Die Metallsulfite geben mit Pyridin Additionsprodd., die mit Ausnahme der Zn- und Cd-Verbindung sehr zersetzlich sind. DENIGES (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1018; *J. B.* **1892**, 1109).

b) *Doppelsalze und komplexe Verbindungen.* 1. *Isomere Doppelsalze.* — Auf Grund der von STRECKER (*Ann. Pharm.* **148**, (1868) 90) begründeten Konstitution $H.SO_3H$ sagte MICHAELIS (*Graham-Otto, Lehrb. d. Chem.* **1**, 635) die Existenz zweier isomerer Doppelsalze mit K und Na voraus: $K.SO_3Na$ und $Na.SO_3K$. Diese sind dargestellt worden von RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 250) und von SCHWICKER (*Ber.* **22**, (1889) 1728). S. Bd. II, 1. S. 461. — Die Isomerie dieser Salze hört auf, sobald man sie in W. löst, wobei sie sich vollständig in drei Ionen spalten, während H_2SO_3 den Charakter einer einbasischen Säure hat und auch die sauren Salze nach dem Schema R | HSO_3 in nur zwei Ionen zerfallen. — Die Doppelsalze, die aus einem Schwer- und einem Leichtmetall bestehen, liefern in W. gelöst drei Ionen z. B. nach dem Schema K | K | $(SO_3)_2Hg$. Man kann dieses Salz als dasjenige einer Quecksilbersulfosäure $Hg(SO_3H)_2$ auffassen. Beim Kochen findet Zerfall statt, nach $Hg(SO_3Na)_2 + H_2O = Hg + Na_2SO_4 + H_2SO_3$. Die Geschwindigkeit dieses Zerfalls wird durch Säuren beschleunigt, nach Maßgabe der OSTWALD'schen Affinitätsgrößen. BARTH (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 176; *C.-B.* **1892**, 1, 921). — Nach FRAPS u. REMSEN (*Americ. Chem. J.* **23**, (1901) 202; *C.-B.* **1901**, 1, 946) existieren keine isomeren K-Na-Sulfite. — 2. *Doppelsalze der Alkali- und Schwermetallsulfite.* — Nach BERGLUND (*Bidrag till kännedomen om svafelsyrlighetens Dubbelsalter. Lunds Univ. Årsskrift* **10**, (1873); *Ber.* **7**, (1874) 469) existieren Doppelsalze und gepaarte, *gekoppelte*, komplexe Verbb., in denen die H_2SO_3 mit der Hälfte ihrer Wertigkeit fest an das Metallatom gebunden und nur die zweite, von den Alkalien gesättigte Hälfte eines leichten Austausches fähig ist. — Zu der ersten Reihe gehören die Alkalisalze mit Fe, Zn, Mn, Ni, Cd und zweiwertigem Co. Als Ausgangsmaterial für diese Reihe dient das durch Sättigen einer ammoniakalischen, an der Luft braun gefärbten Lsg. eines Kobaltsalzes mit SO_2 erhaltene „Ammoniumkobaltosumsalz" $(NH_4)_2Co_2(SO_3)_3,Co_2(SO_3)_3$. Hieraus erhält man die betreffenden Metallsalze und durch Uebersättigen dieser mit einem Alkalisulfit die Doppelsalze als meist deutlich kristallinische Fällungen; am besten kristallisiert das Nickelsalz. Ihre Zus. entspricht der allgemeinen Formel $R'_2SO_3,R''SO_3$ oder $R'_2SO_3,3(R''SO_3)$ mit oder ohne Kristallwasser. Das Schwermetallsulfit ist also stets in ungerader Zahl vorhanden mit einziger Ausnahme von $(NH_4)_2SO_3,2CoSO_3,11H_2O$, das sich auch durch abweichende Eigenschaften auszeichnet. Von Sesquioxyden wurden nur erhalten $2K_2SO_3,FeSO_3,Fe_2SO_5$ und K_2SO_3,Cr_2SO_5. — Zu den gepaarten Verbb. gehören die Kobaltiverbindungen, die *kobaltschwefligsauren Salze:* $3R_2SO_3,Co_2(SO_3)_3$, wobei $3R_2 = 3K_2$, $3Ag_2$, 3Ca, 3Ba, 2Bi, $3Co^{II}$, K_4Co, Ag_4Co, $(NH_4)_2Co_2$ ist. Näheres s. bei KOBALT. — Ueber Verbindungen der Alkalisulfite mit Cupro- und Ag-Salzen s. SVENSON (*Lunds Univ. Årsskrift* **6**); ROSENHEIM u. STEINHÄUSER (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 72). — mit Cuprosalzen s. CHEVREUIL (*Ann. Chim.* **83**), MUSPRATT (*Ann. Pharm.* **50**, (1844) 259); ROGOPKY (*Compt. chim.* **1851**); RAMMELSBERG (*Pogg. Ann.* **67**, (1846) 245); COMAILLE (*Journ. Pharm.* [4] **6**, (1867); PÉAN DE ST. GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] **96**, 95; VOHL (*J. prakt. Chem.* **95**); — mit Mercurisalzen s. PÉAN DE ST. GILLES; HIRZEL (*J. B.* **1852**, 419); — mit Au-Salzen s. HAASE (*Dissertation, Rostock* **1869**); — mit Pt-Salzen s. LIEBIG (*Pogg. Ann.* **17**, (1829); *Ann. Pharm.* **23**, (1837)); BIRNBAUM (*Ann. Pharm.* **139**, (1866); **152**, (1869); **159**, (1871)); CLEVE (*K. Sc. Vet. Akad. Handl.* **10**, Nr. 9); LANG (*Om några nya platinaoxydulfereningar. Upsala* **1861**); SCHOTTLÄNDER (*Ann. Pharm.* **104**, (1857)); LITTON (*Ann. Pharm.* **42**, (1842)); SCHNEDERMANN; — mit Ir-Salzen s. SEUBERT (*Ber.* **11**, (1878) 1761; *J. B.* **1878**, 316); — mit Pd-Salzen s. WÖHLER (*Ann. Pharm.* **174**, (1874) 199; *J. B.* **1874**, 296); — mit Osmium s. ROSENHEIM u. SASSEROTH (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 124); — mit Uran s. KOHLSCHÜTTER (*Ann. Pharm.* **311**, (1900) 1); — mit Ferrisalzen s. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 282; *C.-B.* **1897**, 1, 1043); — mit Li-Salzen s. RÖHRIG (*Ber.* **21**, (1888) 396; *J. prakt. Chem.* [2] 37, (1888) 217). — Die meisten Alkali-Metall-Doppelsulfite sind unl. und sehr unbeständig; sie zers. sich in Berührung mit W. Oft kristallisieren sie mit mehreren Mol. Alkalisulfit zusammen und sind dann mitunter lösl. und von größerer Beständigkeit. Allgemeiner Typus: $R^n(SO_3)nR'n$, wobei R^n = n-wertiges Schwermetall-

atom, R' = einwertiges Alkalimetallatom bedeutet. BARTH (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 176). — Ueber Mischsalze von Sulfiten mit Molybdaten s. PÉCHARD; ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 176; **17**, (1897) 180; *C.-B.* **1894**, 2, 650; **1897**, 2, 830); mit $VOSO_3$ s. KOPPEL u. BEHRENDT (*Ber.* **34**, (1901) 3929; *C.-B.* **1902**, 1, 99; *Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 154; *C.-B.* **1902**, 2, 16). — Ausführliches s. bei den einzelnen Metallen.

VIII. *Physiologisches Verhalten.* — SO_2 in freiem Zustande und in wss. Lsg. wirkt giftig. Schon ein Gehalt von 0.04% SO_2 veranlaßt nach einigen Stunden Vergiftungserscheinungen, indem das Blut SO_2 absorbiert und zu H_2SO_4 oxydiert. — Die Salze sind nicht giftig, OGATA (*Arch. Hyg.* **2**, (1884) 223; *J. B.* **1884**, 1567; *C.-B.* **1884**, 694), rufen aber Anämie und Schwächezustände hervor; in höherer Konzentration wirkt das Gas oder die wss. Lsg. tödlich, bei Kaltblütern eher als bei Warmblütern. PFEIFFER (*Hyg. Tagesfragen* III, 1; *Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol.* **27**, 261; *C.-B.* **1890**, 2, 960). — Ein Gehalt von 0.02‰ ist selbst für den Ungewohnten noch erträglich. LEHMANN (*Arch. Hyg.* **18**, (1893) 180; *C.-B.* **1893**, 2, 871). — Die Giftwirkung ist eine den Magen ätzende, eine die Zirkulation schädigende und eine Blutgiftwirkung. KIONKA (*Z. Hygiene* **22**, 351; *C.-B.* **1896**, 2, 902). — S. auch v. WYSS (*C.-B.* **1889**, 1, 29; *J. B.* **1889**, 2187). — Wirkt auf tierische Fasern bleichend.

Einwirkung auf Pflanzen. — Wirkt zerstörend auf Pflanzen. Diese nehmen SO_2 durch die Blätter auf und verlieren dadurch die Fähigkeit, W. durch die Blätter zu verdampfen. Licht, Wärme und Feuchtigkeit erhöhen die Schädigung. Nadelhölzer nehmen mit derselben Blattfläche weniger SO_2 auf als Laubhölzer, werden aber stärker angegriffen. Unter den Laubhölzern ist die Eiche am wenigsten, die Rotbuche am meisten empfindlich, unter den Nadelhölzern die Kiefer am widerstandsfähigsten, die Tanne am empfindlichsten. Laubholzblätter werden fleckig, Nadelhölzer nicht. SCHRÖDER (*Landw. Versuchsstation* **15**, Heft 5 in *Dingl. polyt. J.* **207**, (1873) 87; *Landw.-Vers.-Stat.* **24**, 392; *J. B.* **1873**, 1043; **1879**, 1089). — Beeinflußt in erster Linie den Chemismus der Assimilation, erst in zweiter Linie die vitale Tätigkeit des Plasmas und die Atmung. WISLICENUS (*Tharand. Forstl. Jahrb.* **48**, 152; *J. B.* **1898**, 397); WIELER (*Ber. Bot.* **20**, 556; *C.-B.* **1903**, 1, 346); s. auch WINKLER (*Z. angew. Chem.* **1896**, 370; *C.-B.* **1896**, 2, 503); BRIZI (*Staz. sperim. agric. ital.* **29**, 245; *C.-B.* **1896**, 2, 185). — Wirkt auf Pflanzenfarbstoffe verschieden ein. Manche werden dauernd gebleicht (roter Farbstoff der Beta vulgaris, des Fuchsschwanzes Amaranthus caudatus). Rote Rosen werden nur vorübergehend gebleicht, wahrscheinlich infolge einer Verb. mit SO_2, die durch Erwärmen oder Behandeln mit verd. H_2SO_4 wieder zerstört wird unter Wiederherstellung der ursprünglichen roten Farbe. Chlorophyll wird zerstört, namentlich bei Gegw. von Licht, Wärme und Feuchtigkeit. SCHRÖDER (*Landw. Vers.-Stat.* **24**, 392; *J. B.* **1879**, 1089). Gelbe Farbstoffe werden nicht angegriffen. — Die wss. Lsg. besitzt, wenn sie im Lichte dargestellt wurde, geringes Entfärbungsvermögen gegenüber Indigo. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **1**, (1881) Nr. 2; *J. B.* **1881**, 166). — Wrkg. auf Zuckersäfte s. SCHULZE (*Polyt. J.* **200**, (1871) 231; *J. B.* **1871**, 1082); BEAUDET (*N. Ztschr. Rübenzuckerind.* **39**, (1897) 271; *J. B.* **1897**, 1480); URBAIN (*N. Ztschr. Rübenzuckerind.* **40**, (1898) 4; *J. B.* **1898**, 1336).

Desinfizierende Wirkung. — Besteht in vorübergehender Zerstörung der Vibrionen. CALVERT (*Proc. R. S.* **20**, (1872) 187; *J. B.* **1872**, 1006). — Wirkt am stärksten auf Hefe, verhütet Schimmelbildung, verzögert oder verhindert die Wrkg. des Emulsins und der Synaptase, ebenso den Fäulnisprozeß. BAIERLACHER (*Polyt. J.* **224**, (1877) 458; *J. B.* **1877**, 1179); s. auch MEHLHAUSEN u. WERNICH (*Pharm. J. Trans.* [3] **9**, (1879) 1041; *J. B.* **1879**, 1129); WERNICH (*Ber.* **12**, (1879) 1705); FATIO (*Compt. rend.* **90**, (1880) 851; *J. B.* **1880**, 1326); MIQUEL (*Compt. rend.* **99**, (1884) 385; *J. B.* **1884**, 1526); DUBIEF u. BRÜHL (*Compt. rend.* **108**, (1889) 824; *Ber.* **22**, (1889), R. 417); HATTON (*J. Chem. Soc.* (*London*) **39**, (1881) 247); WISCHIN (*Ztschr. Nahrungsm.* **9**, (1895) 245, 1008); CHIAROMONTE (*J. B.* **1893**, 2003); RAVIZZA (*Staz. sperim. agrar. ital.* **24**, 593; *J. B.* **1893**, 2003); LINNOSIER (*Monit. sc.* [4] **5**, (1891) 721; *J. B.* **1891**, 2346).

IX. *Konstitution.* — Für H_2SO_3 und die Sulfite sind theoretisch zwei Formeln möglich: H.SOO.OH, die asymmetrische, und HO.SO.OH, die symmetrische Formel. Die asymmetrische Formel wurde zuerst vorgeschlagen von ODLING (der später selbst davon abging), dann vor allem von STRECKER (*Ann.* **148**, (1868) 90), der durch Kochen von Halogenalkylen mit einer wss. Lsg. von neutralen Sulfiten Sulfosäuren erhielt, in denen die SO_3H-Gruppe mit S an C gebunden ist. Die Sulfosäuren sind danach als saure Aether der schwefligen Säure R.SOOOH aufzufassen. Für diese Formel spricht die Löslichkeit der sauren Sulfite $H.SO_3R$, während die neutralen Sulfite $R.SO_3R$, in welchen ein Metallatom mit S verbunden ist, unl. sind. MENDELEJEFF (*Ber.* **3**, (1870) 957). — Dagegen spricht vor allen die von MICHAELIS u. WAGNER (*Ber.* **7**, (1874) 1073) gefundene Tatsache, daß — während nach der Formel $H.SO_3H$ bei Ersatz der beiden Wasserstoffatome durch dieselben Elemente oder Radikale nur *ein* Derivat

existiert — tatsächlich zwei Aethylverbindungen $(C_2H_5)_2SO_3$ existieren: der Schwefligsäureäthyläther (Sdp. 161°) und der Aethylsulfonsäureäthyläther (Sdp. 207°), welcher mit dem Schwefligsäureäthyläther nicht identisch ist und nach seiner B. die Formel $C_2H_5.SO_2.OC_2H_5$ besitzt. Durch Einw. von PCl_5 auf Schwefligsäureäthyläther entsteht ferner $SOCl_2$. Da sich nach Carius aus $SOCl_2$ und C_2H_5OH Schwefligsäureäthyläther bildet und in diesem beide Hydroxylgruppen durch Cl ersetzt werden können, so daß sich $SOCl_2$ zurückbildet, so ist dem Schwefligsäureäthyläther die symmetrische Formel $C_2H_5O.SO.OC_2H_5$ zuzuschreiben. S. a. Michaelis (*Ann. Pharm.* **170**, (1873) 31; *J. B.* **1873**, 211); Blomstrand (*Ber.* **3**, (1870) 957); Barbaglia (*Ber.* **5**, (1872) 270); Dixon (*Phil. Mag.* [5] **21**, (1886) 127; *J. B.* **1886**, 323). Zugunsten der symmetrischen Formel der schwefligen Säure spricht ferner die Entstehung von $SOCl_2$ bei Einw. von PCl_5 auf Sulfite und der Unterschied zwischen Sulfonat und Sulfit, indem die Sulfonate beständig und nicht oxydabel, die Sulfite unbeständig und leicht oxydabel sind und sich im Gegensatz zum Sulfonat mit S verbinden. — Diese Unterschiede liegen nach Divers (*J. Chem Soc.* (*London*) **47**, (1885) 205) nicht begründet in der Konstitution, sondern in der Komposition: das an Stelle eines Metalles in den Sulfonaten stehende Arryl hat größere Verwandschaft zu der SO_3H-Gruppe als zu O oder S, während anderseits das an SO_3H gebundene Metall O und S leicht aufnimmt: $K(SO_2.C_2H_5) + O = KO(SO_2.C_2H_5)$. Hierauf beruht auch, daß feuchtes SO_2 im Gegensatz zu trockenem leicht oxydiert wird zu Dithionsäure, indem es teilweise umgewandelt ist in $H.SO_3H$, und dieses oxydiert wird nach: $2H(SO_3H) + O = (SO_3H)_2 + H_2O$. Auch das abweichende Verhalten der Sulfite von Ag und Hg in wss. Lsg. wird hierdurch erklärt, da in diesen das Metallradikal ein nicht oxydierbares ist: $Ag_2SO_3 + H_2O = Ag_2 + H_2SO_4$ analog wie $C_6H_6SO_3 + H_2O = C_6H_6 + H_2SO_4$. Mit Ausnahme weniger unbeständiger Verbb. haben daher alle Sulfite die Konst. $R.SO_3R$. Divers; Divers u. Shimidzu (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 577). — Auch die Entstehung von $SOCl_2$ bei Einw. von PCl_5 auf Sulfite ist für die Formel $RO.SO_2.OR$ nach Divers nicht entscheidend, da nach Carius PCl_5 und $C_2H_5SO_3Na$ zuerst $C_2H_5SO_2Cl$ bildet, das dann zerfällt in C_2H_5Cl und SO_2; SO_2 gibt mit PCl_5 weiter $SOCl_2$. Ferner reagiert $POCl_3$ mit Sulfiten von Pb, Ca und Na nach: $3Na(NaO)SO_2 + Cl_3PO = 3NaCl + (NaO)_3PO + 3SO_2$; also kann $SO_2(OR)_2$ nicht der wahre Ausdruck für die Konstitution der Sulfite sein. — Gegen die symmetrische Formel spricht ferner die von Geuther beobachtete, von Divers bestätigte Umwandlung von $KHSO_3$ bei 190° in $K_2SO_4 + K_2S_2O_3$; woraus zu schließen ist, daß in den Sulfiten ein Teil des Metalles an S gebunden ist. Dies geht auch daraus hervor, daß SO_2 oder Sulfite sofort die Fluoreszenz einer Chininsulfatlösung zerstören, was nach Stokes (*J. Chem. Soc.* (*London*) **22**, (1869) 174) eine charakteristische Eigenschaft aller Nicht-Sauerstoffsalze ist; ferner aus der Existenz zweier Silberalkalidoppelsalze, da Ag kein Doppelsalz mit ausschließlichen Sauerstoffverbb. liefert. Auch folgende Rkk. von Otto und Spring: $(NaSO_3)_2$ (Dithionat) $+ 2Na = 2(NaSO_3)Na$ (Sulfit); $(NaSO_3)_2S$ (Trithionat) $+ 4Na = 2(NaSO_3)Na + Na_2S$; $(NaSO_3)SNa$ (Thiosulfat) $+ 2Na = (NaSO_3)Na + NaSNa$; ebenso diejenige von Divers und Haga: $(NaSO_3)N_2O_2Na$ (Nitrososulfat) $+ 2Na = (NaSO_3)Na + Na(N_2O_2)Na$ (Hyponitrit) sind nicht mit der Formel $SO(OR)_2$ vereinbar. — Entscheidend für die asymmetrische Formel $R.SO_2.OR$ ist das von Spring (*Ber.* **7**, (1874) 116) untersuchte Verhalten von SCl_2 und von Jod gegen die Sulfite allein oder gegen Gemenge derselben mit Na_2S und $Na_2S_2O_3$: $2(NaSO_3)Na + SCl_2 = (NaSO_3)_2S + 2NaCl$; $(NaSO_3)Na + NaSNa + J_2 = (NaSO_3)SNa + 2NaJ$; $(NaSO_3)Na + (NaSO_3)SNa + J_2 = (NaSO_3)_2S + 2NaJ$; — ferner die Rk.: $NaSO_3.C_6H_5 + NaOH = (NaSO_3)Na + C_6H_5OH$; die von Hemilian modifizierte Strecker'sche Rk. in wss. Lsg.: $(NH_4SO_3)NH_4 + C_6H_5Cl = NH_4SO_3C_6H_5 + NH_4Cl$. Auch aus der Rk. von Otto u. Ostrop: $C_6H_5(SO_2Na)$ (sulfinsaures Na) $+ (NaO)H = NaO(SO_2Na) + C_6H_6$ und ferner daraus, daß in der Gruppe SO_2Na das Na durch Cl ersetzbar ist, geht hervor, daß SO_2Na nicht die Konstitution $SO(ONa)$ haben kann, und daß die Sulfite die Formel $R.O.(SO_2).R$ besitzen müssen. Divers. Vgl. auch Rosenheim u. Liebknecht (*Ber.* **31**, (1898), 405); Rosenheim u. Singer (*Ber.* **37**. (1904) 2152); Rosenheim u. Sarow (*Ber.* **38**, (1905) 1298). — Auch die Existenz der isomeren Doppelsalze $K.SO_2.ONa$ und $Na.SO_2.OK$ und ihre Umsetzung mit C_2H_5J (nach Strecker) zu $C_2H_5SO_2.ONa$ und $C_2H_5SO_2.OK$ spricht für die asymmetrische Konstitution der Sulfite. Schwicker (*Ber.* **22**, (1889) 1728; *Mathematisch-naturw. Ber. aus Ungarn* **6**, 151). Vgl. Bd. II, 1. S. 461.

Wertigkeit des Schwefels. — In SO_2 ist der Schwefel vierwertig entsprechend der Formel $O=\overset{IV}{S}=O$; in H_2SO_3 nach der symmetrischen Formel 2- oder 4-wertig: $HO-\overset{II}{S}-O-OH$, oder: $O=\overset{IV}{S}\begin{smallmatrix}-OH\\-OH\end{smallmatrix}$; nach der asymmetrischen 4- oder 6-wertig: $O=\overset{IV}{S}\begin{smallmatrix}-O-OH\\-H\end{smallmatrix}$; $\begin{smallmatrix}H\\HO\end{smallmatrix}>\overset{IV}{S}<\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$ (nach Divers enthalten Sulfite ebenso wie Sulfonate und Sulfate das Radikal Sulfuryl $S<\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$) oder: $\begin{smallmatrix}O=\\O=\end{smallmatrix}\overset{VI}{S}\begin{smallmatrix}-OH\\-H\end{smallmatrix}$.

X. *Analytisches.* A. *Nachweis.* 1. *Der freien Säure.* a) *Durch den Geruch.* — Hat den charakteristischen Geruch verbrennenden Schwefels. —

b) *Durch ihre reduzierende Wirkung.* α) *Auf Kaliumjodat-Stärkepapier.* — Ein mit KJO_3-Lsg. und Stärkekleister getränktes Papier wird durch SO_2 blau gefärbt. Persoz (*Ann.* **64**, (1867) 408). Statt Jodat nimmt man besser Kaliumbijodat, da dieses sicher frei von Jodid ist. — Bei einem Ueberschuß an SO_2 tritt wieder Entfärbung ein, vgl. unter η. — β) *Auf Ferrichlorid.* — Mit Ferrisalzen färbt sie sich vorübergehend braunrot, Phillips (*Phil. Mag. J.* 2, 75), selbst wenn die Eisenlösung bis zur Farblosigkeit verdünnt war. Schönbein (*J. pr. Chem.* **56**, (1852) 357; *J. B.* **1852**, 399). Die Färbung, welche deutlicher mit Na_2SO_3 eintritt, beruht auf B. von Ferrisulfit $Fe_2(SO_3)_3$; bei Einw. von schwefliger Säure auf Ferrihydroxyd entsteht dieselbe vorübergehende Färbung. Buignet (*Compt. rend.* **49**, (1859) 587; *J. B.* **1859**, 210). — Mit $FeCl_3$ und K_3FeCN_6 getränktes Filtrierpapier wird durch freie SO_2 oder saure Sulfitlösung blau gefärbt. de Koninck (*Monit. sci.* [4] **9**, I. (1895) 88; *J. B.* **1895**, 2725). — γ) *Auf Kaliumpermanganat.* — Es tritt Entfärbung ein unter B. von H_2SO_4 und $H_2S_2O_6$ in wechselnden, von der Konz. und Temp. bedingten Mengen. — δ) *Auf Chromsäure.* — Chromsäure und Chromate werden besonders leicht bei Ggw. von HCl oder H_2SO_4 zu grünem Chromisalz reduziert. — ε) *Auf Quecksilbersalze.* — $HgNO_3$ wird zu Hg reduziert; ein mit $HgNO_3$-Lsg. getränkter Papierstreifen wird daher durch SO_2 grau-schwarz gefärbt. Schiff (*Ann.* **118**, (1861) 91). — Mit $HgCl_2$ wird nur beim Kochen weißes HgCl gefällt, das durch einen Ueberschuß an SO_2 zu Metall reduziert wird. — ζ) *Auf Goldsalze.* — Aus Goldlösungen wird ebenfalls Metall ausgeschieden. — η) *Durch Oxydation zu Schwefelsäure mittels Chlor, Brom, Jod.* — Man weist die gebildete H_2SO_4 nach. — Bei Jod dient als Erkennungsmittel die Entfärbung blauer Jodstärke. Schönbein (*Pogg. Ann.* **70**, (1867) 88).

c) *Durch ihre oxydierende Wirkung.* α) *Auf Kupfer.* — Cu wird durch SO_2-haltige HCl mit schwarzem CuS überzogen. Reinsch (*Neues Jahrbuch der Pharm.* **16**, (1861) 277); Fresenius (*Z. analyt. Chem.* **1**, (1862) 221). — β) *Auf Stannochlorid.* — SO_2 wird durch $SnCl_2$ besonders in der Wärme reduziert zu S oder H_2S, Donath (*Z. analyt. Chem.* **36**, (1897) 663); der H_2S kann entweichen (in stark saurer Lsg.) oder mit $SnCl_2$, bzw. $SnCl_4$ einen braunen, bzw. gelben Nd. geben. — γ) *Auf Schwefelwasserstoff.* — Es wird Schwefel gefällt. — δ) *Wasserstoff in statu nascendi* (z. B. aus Zn + HCl) reduziert SO_2 zu H_2S, erkennbar am Geruche und an der Schwärzung von Bleipapier.

2. *Der Sulfite.* a) *Fällungsreaktionen.* α) *Mit Silbernitrat.* — $AgNO_3$ fällt aus neutralen Lsgg. in der Kälte weißes kristallinisches Ag_2SO_3, das beim Kochen zur Hälfte in graues Metall, zur Hälfte in lösl. Ag_2SO_4 übergeht. Ag_2SO_3 ist löslich im Ueberschuß des Alkalisulfits und wird durch Kochen dieser Lsg. als graubraunes Ag abgeschieden. — Ferner lösl. in NH_3 und Säuren. — β) *Mit Salzen der alkalischen Erden.* — $BaCl_2$ erzeugt in neutralen Lsgg. einen weißen Nd. von $BaSO_3$, l. lösl. in kalter verd. HCl. Beim Kochen scheidet sich allmählich $BaSO_4$ ab. — $Sr(NO_3)_2$ und $CaCl_2$ bilden gleichfalls in neutraler Lsg. schwer lösl. Sulfitniederschläge. — γ) *Mit Bleinitrat.* — $Pb(NO_3)_2$ ruft einen weißen Nd. von $PbSO_3$ hervor; lösl. in kalter verd. HNO_3; beim Kochen fällt $PbSO_4$ aus. — δ) *Mit Mercuronitrat.* — $HgNO_3$ gibt schwarze Fällung von Hg. — ε) *Mit Ferrichlorid.* — Vgl. 1, b, β. —

b) *Durch Oxydation zu Sulfaten* und Nachweis dieser. α) *Mit Chlor, Brom, Jod* in Ggw. von Wasser. — β) *Mit Wasserstoffsuperoxyd* in Ggw. von Alkalien oder Ammoniak. — γ) *Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, Kaliumchlorat* u. a. —

c) *Farbenreaktion mit Nitroprussidnatrium und Zinksulfat.* — Eine neutrale Sulfitlösung gibt mit Nitroprussidnatrium und viel $ZnSO_4$ rosenrote Färbung. Bei Anwendung von Kaliumferrocyanid statt $ZnSO_4$ wird die Färbung viel intensiver. Boedeker (*Ann.* **117**, (1861) 193). Vgl. S. 464. —

d) *Heparreaktion.* — Beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle oder im Reduktionsfeuer entsteht, wie bei allen schwefelhaltigen Verbb., Sulfid; vgl. unter H_2S, S. 422.

e) *Nach dem Ansäuern mit HCl* geben die Sulfite die unter 1. aufgezählten Reaktionen. —

B. *Bestimmung.* 1. *Der freien Säure.* a) *In gasförmigem Zustande.* α) *Gravimetrisch.* — Das Gas wird durch oxydierende Fll., wie Bromwasser, ammoniakalisches H_2O_2, $KMnO_4$ u. a. geleitet, oder durch eine Lsg. von Alkalihydrat, die dann mit Cl, Br oder H_2O_2 behandelt wird. Das gebildete Sulfat wird gravimetrisch bestimmt. —

β) *Volumetrisch.* 1. *Acidimetrisch.* — Man läßt SO_2 durch überschüssige titrierte Alkalilsg. absorbieren und titriert zurück, Indikator: Phenolphtalein (zeigt den Punkt der Bildung von *neutralem* Sulfit an) oder Methylorange (zeigt den Punkt der Bildung von *saurem* Sulfit an). Lackmus ist nicht zu empfehlen. Lunge (*Z. angew. Chem.* **1895**, 221). — 2. *Jodometrisch.* — a) Man läßt ein bestimmtes Volum des Gases durch überschüssige wss. Jodlösung absorbieren und bestimmt den Ueberschuß an Jod mit Thiosulfat. — b) Man saugt das Gas mittels eines Aspirators durch Wasser, welches mit einer bekannten Menge Jod und etwas Stärkekleister versetzt ist, bis die blaue Farbe verschwindet. Bedeutet V

das durch die Jodlösung hindurchgesaugte Gasvolum, welches an dem Aspirator abgelesen werden kann; v das dem Jod entsprechende Vol. SO_2 (beide auf 0° und 760 mm Druck berechnet), so ist der Prozentgehalt des Gesamtvolums $V + v$ an $SO_2 = 100 \frac{v}{V + v}$. — 3. *Mit Alkalichromat.* — Man läßt das Gas durch eine überschüssige bekannte Menge mit H_2SO_4 angesäuerten Alkalichromates absorbieren und titriert den Ueberschuß an Chromat durch ein Ferrosalz oder jodometrisch zurück. — 4. *Mit Kaliumpermanganat.* — Man leitet das Gas durch eine abgemessene, überschüssige, titrierte $KMnO_4$-Lsg. und titriert den Ueberschuß zurück. —

γ) *Gasvolumetrisch.* — Man läßt aus einem abgemessenen Gasvolum SO_2 über Quecksilber durch eine Lsg. von Alkalihydrat, Jod, Permanganat, Chromsäure u. a. absorbieren und bestimmt die Volumabnahme. — LUDWIG (*Ann.* **162**, (1872) 53) verwendet zur Absorption des SO_2 mit Phosphorsäure getränkte Kugeln aus Gips und Mangansuperoxyd.

b) *In Lösung.* α) *Gravimetrisch.* — Die Lsg. wird durch Eingießen in Chlor- oder Bromwasser, bromierte HCl oder durch Versetzen mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd oder Kaliumperkarbonat oxydiert und nach dem Aufkochen mit $BaCl_2$ gefällt.

β) *Volumetrisch.* 1. *Acidimetrisch.* — Vgl. a, β, 1. — 2. *Jodometrisch.* — a) Man läßt die schweflige Säure aus einer Bürette unter beständigem Umrühren zu einem abgemessenen Volum titrierter, mit Stärkekleister versetzter Jodlösung bis zur Entfärbung zufließen: $SO_2 + 2J + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$. — b) Man gießt ein abgemessenes Volum der schwefligen Säure langsam in überschüssige titrierte Jodlösung und titriert den Ueberschuß an Jod mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. zurück. — c) Man läßt die titrierte Jodlösung zu der abgemessenen Menge schweflige Säure, welche durch Zusatz von überschüssigem Magnesiumkarbonat oder Natriumbikarbonat (FORDOS u. GELIS) alkalisch gemacht und dann mit Stärkelösung versetzt ist, langsam zufließen bis zur bleibenden Blaufärbung. — Vgl. DUPASQUIER; BUNSEN (*Ann.* **86**, (1853) 278); FINKENER (*Rose-Finkener; Quantitative Analyse*, 6. Aufl. (1871) 937); MOHR (*Z. analyt. Chem.* **12**, (1873) 292); VOLHARD (*Ann.* **242** (1887) 94; *Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **23**, (1900) 673); TOPF (*Z. analyt. Chem.* **26**, (1887) 151 und 281); BERG (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **23**, (1900) 499). — 3. *Mit Alkalichromat.* — Vgl. a, β, 3. — 4. *Mit Kaliumpermanganat.* — Vgl. a, β, 4. —

2. *Der Sulfite.* a) *Gravimetrisch.* I. *Durch Oxydation zu Sulfat.* — α) *auf nassem Wege* mit Chlor, Brom, H_2O_2 usw.; β) *auf trockenem Wege* durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, Alkalichlorat, Natriumsuperoxyd; Bestimmung als Sulfat. — II. *Durch Austreibung von SO_2 und Oxydation zu H_2SO_4.* — Das mit W. versetzte Sulfit wird in einem Kohlendioxyd- oder Wasserdampfstrom mit HCl versetzt und zum Kochen erhitzt. Das übergetriebene SO_2 wird in einer mit einer alkalischen oder oxydierenden Lsg. beschickten Vorlage aufgefangen und als H_2SO_4 bestimmt. —

b) *Volumetrisch.* I. *Jodometrisch.* — α) Die wss. Lsg. des Sulfits (unlösl. Sulfite werden zuvor durch Kochen mit Na_2CO_3 in lösl. Na_2SO_3 übergeführt) wird nach Zugabe von Alkalibikarbonat und Stärkelösung mit Jod titriert. — β) Das nach a, II, ausgetriebene SO_2 wird in eine titrierte, überschüssige Menge Jodlösung geleitet; der Ueberschuß an Jod wird mit Thiosulfat zurücktitriert. — II. *Mit Alkalichromat.* — Vgl. 1, a, β, 3. — III. *Mit Kaliumpermanganat.* — Vgl. 1, a, β, 4. —

XI. *Anwendung.* — Flüssiges SO_2 dient zur Erzeugung von Eis (Begründer der Industrie ist RAOUL PICTET, Genf (1876); über die sog. PICTET'sche Flüssigkeit, ein Gemisch von 97% SO_2 und 3% CO_2, s. bei CO_2), zum Auslaugen von Fetten und Oelen. GRILLO (*D. R.-P.* 50360). — SO_2, bzw. die Sulfite überhaupt, dienen zur Darst. von SO_3, H_2SO_4, Sulfaten, Thiosulfaten, Hydrosulfiten; werden in der Sulfitzellstoffabrikation angewandt; ferner zum Bleichen, Desinfizieren, Konservieren, als Feuerlöschmittel, zur Reinigung zuckerhaltiger Pflanzensäfte, als Antichlor, in der Metallurgie, u. a. m. — Vgl. bes. A. HARPF (*Flüssiges Schwefeldioxyd*, **1900**, S. 303 bis 414).

E. Pyroschweflige Säure. $H_2S_2O_5$.

MUSPRATT. *Ann. Pharm.* **50**, (1844) 259.
MYSTOWITZ. *Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 73; *J. B.* **1873**, 395.

Von dieser hypothetischen Säure leiten sich nur K-, Na- und NH_4-Salze ab, MUSPRATT, *Pyrosulfite*, fälschlich auch *Hydrosulfite* (s. jedoch $H_2S_2O_4$ Nomenklatur), von BERTHELOT *Metasulfite* genannt. — Es ist nicht möglich, Salze mit zweiwertigen Metallen, z. B. durch Umsetzung der Alkalipyrosulfite mit Salzen der alkalischen Erden, darzustellen; daher scheinen die beiden Wasserstoffatome keine derartige Stellung zu haben, daß sie gleichzeitig durch ein zweiwertiges Atom ersetzt werden können. MYSTOWITZ.

1. *Bildung und Darstellung.* — a) Durch Einleiten von SO_2 in Alkalikarbonate. MUSPRATT; CAREY u. HURTER (*Ber.* **17**, (1884) R. 33); s. a. BASSE u. FAURE (*D. R.-P.* 103064); SCHULTZ (*J. B.* **1868**, 153); BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 208; *Ber.* **16**, (1883) 381); RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 217; *Ber.* **21**, (1888) R. 396). — b) Durch Sättigen der Lsgg. der Alkalisulfite mit SO_2 im Ueberschuß. GEUTHER (*Ann.* **224**, (1884) 218). — c) Durch Oxydation von hydroschwefligsaurem Salz: $R_2S_2O_4 + O = R_2S_2O_5$. BERNTHSEN u. BAZLEN (*Ber.* **33**, (1900) 126).

2. *Eigenschaften.* — Die Pyrosulfite sind wohl definierte, mit oder ohne Kristallwasser kristallisierende Verbb. An der Luft sind sie ziemlich beständig; beim Erhitzen tritt Zers. nach $2R_2S_2O_5 = 2R_2SO_4 + S + SO_2$ ein. RÖHRIG u. BERTHELOT. Nach GEUTHER bildet sich hierbei intermediär Thiosulfat; widerlegt von DIVERS (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 209). — Mit Säuren geben sie schweflige Säure.

Molekulargewicht $H_2S_2O_5 = 114.08$. — HARTOG (*Compt. rend.* **109**, (1889) 438; *J. B.* **1889**, 382) legt den Pyrosulfiten die doppelte Molekülgröße $R_4S_4O_{10}$ bei, weil die Sättigung des dritten und letzten Viertels der darin enthaltenen SO_2 durch NH_3 verschiedene Wärmemengen entwickelt. Schon BERTHELOT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 929) sprach den Gedanken aus, daß das Molekül der „Metasulfite" verdoppelt werden müsse. Als Stütze dient auch die Existenz der beständigen Doppelverbb. z. B. $3MgO,(NH_4)_2O,4SO_2,18H_2O$; $3CdO,Na_2O,4SO_2$ u. a.

Konstitution:

$$\begin{matrix} & & OH \\ & / & \\ SO & & \\ & > & O \\ SO & & \\ & \backslash & \\ & & OH \end{matrix}$$

F. Schwefelsäureanhydrid, Schwefeltrioxyd. SO_3.

MARIGNAC. *Arch. sc. phys. nat.* **22**, (1853) 225; *Ann. Chim. Phys.* [3] **39**, (1853) 184; *Ann.* **88**, (1853) 228; *J. B.* **1853**, 324; *Arch. sc. phys. nat.* **58**, (1877) 2289; *J. B.* **1877**, 209.
SCHULTZ-SELLACK. *Pogg. Ann.* **139**, (1870) 480; *Ber.* **3**, (1870) 215.
WEBER. *Pogg. Ann.* **159**, (1876) 313; *J. B.* **1876**, 174; *Ber.* **19**, (1886) 3187.
ODDO. *Gazz. chim.* **31**, 2, (1901) 158; *C.-B.* **1901**, 2, 969.
Rauchende Schwefelsäure: KNIETSCH. *Ber.* **34**, (1901) 4069.

Wasserfreie Schwefelsäure.

I. *Geschichte.* — SO_3 wird zuerst von BASILIUS VALENTINUS (Ende des 15. Jahrh.) unter dem Namen „Philosophisches Salz" erwähnt. LEMERZ erhielt 1675 SO_3 durch Dest. von Eisenvitriol. BERNHARDT (*Chymische Versuche und Erfahrungen 1755*) lehrte die Darst. durch Dest. von rauchender Schwefelsäure. Als Anhydrid von H_2SO_4 wurde der Körper von SCHEELE und GUYTON DE MORVEAU 1786 erkannt.

II. *Bildung.* — a) Bei der Zers. des gasförmigen SO_2 durch Licht, durch elektrische Funken, durch Hitze; s. S. 453. — b) Bei Einw. elektrischer Funken auf ein Gemenge von 2 Vol. SO_2 und 1 Vol. Sauerstoff. H. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* **113**, (1860) 129; *J. B.* **1860**, 30); WILDE (*Ber.* **7**, (1874) 356). — Es findet nur teilweise B. von SO_3 statt, bis dessen Menge und die des unzersetzten Gasgemisches sich das Gleichgewicht halten; aber bei Ggw. von konz. H_2SO_4, welche SO_3 absorbiert, erfolgt leichte und vollständige Vereinigung der ganzen Gasgemenge. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Bull. soc. chim.* [2] **3**, (1865) 366; *J. B.* **1865**, 59). — Nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 20) entsteht hierbei unter bestimmten Bedingungen S_2O_7 (s. dieses). — c) SO_2 und O oder Luft, die sich direkt nur in sehr geringen Maße zu SO_3 vereinigen (s. a. RATH, *D. R.-P.* 2218; *Polyt. J.* **249**, (1883) 453; *J. B.* **1883**, 1685) bilden bei Ggw. sogenannter Kontaktsubstanzen und erhöhter Temp. reichliche Mengen SO_3; so beim Ueberleiten des Gasgemisches über erhitztes Platin, PHILIPPS (*Engl. Pat.* 6096 (1831)); DÖBEREINER; MAGNUS (*Pogg. Ann.* **24**, (1832) 610), über verschiedene Metalloxyde, WOEHLER; MAHLA (*Ann. Pharm.* **81**, (1852)

255; *J. B.* **1852**, 339). Zu gelindem Glühen erhitztes CuO, Fe_2O_3, Cr_2O_3, noch besser zusammen gefälltes Cr_2O_3 und CuO veranlassen sofort die B. dicker Nebel. Platinschwamm und Platinblech wirken nicht bei gewöhnlicher Temp., aber weit unter Glühhitze, Kupferschwamm erst nach oberflächlicher Oxydation. Aetzkalk gibt $CaSO_4$, aber kein SO_3. CuO und Fe_2O_3 werden bei gelindem Glühen mit SO_2 allein unter B. von SO_3, ersteres zu Oxydul, letzteres zu Oxyduloxyd reduziert. Mahla. — Beim Durchleiten des Gasgemenges durch ein glühendes, mit Glassplittern gefülltes Glasrohr entsteht eine geringe Menge, durch ein leeres Rohr noch weniger SO_3. Magnus. — Bei 300° ist auch Quarz als Kontaktsubstanz wirksam. Petrie. — Die B. von SO_3 bei der Einw. von SO_2 und O auf gewisse Oxyde beruht wahrscheinlich auf einer durch Natur und physikalische Eigenschaften des Oxydes bedingten Oberflächenwirkung desselben. Russell u. Smith (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 41). — Näheres s. Darstellung nach dem Kontaktverfahren, S. 472. — d) Bei Einw. von Ozon auf SO_2. — e) Beim Verbrennen von S, aber nur in sehr geringem Maße. — Vgl. unter Schwefel S. 376. Durch Verbrennen von S unter einem Druck von 40 bis 50 Atm. gehen ca. 50% in SO_3 über. Hempel (*Ber.* 22, (1890) 1455). — Bildet sich beim Verbrennen von Leuchtgas; 6.15 bis 8.43% des S werden zu SO_3, 91.57 bis 93.85% zu SO_2 verbrannt. Die Menge des in der Flamme direkt entstehenden SO_3 beträgt höchstens 6%, doch wird das gebildete SO_2 langsam und stetig fortschreitend zu SO_3 oxydiert, solange noch SO_2, O und Wasserdampf vorhanden sind. Dennstedt u. Ahrens (*Z. analyt. Chem.* 35, (1896) 1; *Z. anorg. Chem.* **1895**, 337; *C.-B.* **1896**, 1, 508). — f) Beim Verbrennen von Metallsulfiden neben sehr viel SO_2, so beim Rösten von Schwefelkies. Wöhler; Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* **80**, (1875) 1230; *J. B.* **1875**, 162; *Ber.* **10**, (1877) 1824; *Compt. rend.* **99**, (1884) 917; *J. B.* **1884**, 342; *J. B.* **1885**, 2059); Lunge u. Salathe (*Ber.* **10**, (1877) 1824; *Chem.-Ztg.* **1883**, 29); s. a. Muck (*Ber.* 8, (1875) 1283); Bode (*Polyt. J.* **218**, (1875) 322); Fortmann (*Polyt. J.* **187**, (1868) 155). — Nach Scheurer-Kestner treten von dem S des Pyrits bei der Röstung im großen 65.5% als SO_2, 32.5% als H_2SO_4, 2.0% als $Fe_2(SO_4)_3$ auf; der als SO_3 auftretende S macht etwas über 6% des gesamten in den Röstgasen enthaltenen S aus. Wird Fe_2O_3 vorgelegt, werden 16.82 bis 18.0% des S der Röstgase als SO_3 erhalten.

III. *Darstellung.* — a) Man erhitzt rauchende Schwefelsäure in einer Retorte, an deren Hals eine mit Eis gekühlte ganz trockene Vorlage dicht anschließt. Zuerst geht SO_3 über, dann SO_3 gemischt mit H_2SO_4; daher muß die Vorlage nach einiger Zeit gewechselt werden. Die Dest. von SO_3 wird gefördert, wenn die Retorten möglichst von der Seite erhitzt werden, Berzelius, oder wenn ein spiralförmig gewundener Platindraht in die Fl. gebracht wird. Osann (*Polyt. J.* **151**, (1859) 158). — Das so entstehende SO_3 ist verunreinigt durch SO_2, welches nur durch längeres Kochen zu entfernen ist. Schultz-Sellack (*Ber.* 4, (1871) 110). —

b) Aus konz. H_2SO_4 durch Erhitzen mit P_2O_5, Barreswil (*Compt. rend.* 25, (1847) 30); Evans (*Pharm. J. Trans.* 8, 127; *J. B.* **1847** u. **1848**, 370), oder höchst konz H_3PO_4, auch durch Ueberleiten von Schwefelsäuredämpfen über eine große Fläche der H_3PO_4. Nobel u. Fehrenbach (*D. R.-P.* 30803; *Ber.* 18, (1885) R. 201).

c) Aus wasserfreien Sulfaten. — α) Durch Dest. von $Fe_2(SO_4)_3$ nach: $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$. Lemery. — β) Man erhitzt trockenes $Sb_2(SO_4)_3$ oder $Bi_2(SO_4)_3$ in einer Retorte zum gelinden Glühen. Graham (*Lehrb.* 2, 140). — γ) Durch Erhitzen von Sulfaten oder Bisulfaten im luftverdünntem Raum. Schubert (*D. R.-P.* 52000; *Ber.* 23, (1890) 515). S. auch Hill (*Chem. N.* 72, (1895) 75; *J. B.* **1895**, 527). —

d) Aus Pyrosulfaten. — α) Man dampft 3 T. trockenes Na_2SO_4 mit 2 T. konz. H_2SO_4 bis zum anfangenden Glühen und Aufhören des Kochens ab, zerschlägt nach dem Erkalten die M. schnell und glüht sie in einer Porzellanretorte. Man erhält so meistens eine nicht völlig wasserfreie Säure in spröden Tafeln. Berzelius; Prelier (*Pharm. C.-B.* **1848**, 304). Bei Anwendung nicht ganz trockenen Salzes geht auch H_2SO_4 mit über. — β) Ein Gemenge von $Na_2S_2O_7$ und wasserfreiem $MgSO_4$ wird auf eine noch erheblich unter Rotglut liegende Temp. erwärmt. Wolters (*D. R.-P.*

3110, (1878) und 6091, (1878); *Chem. Ind.* **1878**, 329; *Polyt. J.* **230**, (1878) 451; *Ber.* **11**, (1878) 1946; *J. B.* **1878**, 1122). — WOLTERS (*Ber.* **14**, (1881) 122) erhitzt auch Pyrosulfate mit H_2SO_4: $R_2S_2O_7 + H_2SO_4 = 2RHSO_4 + SO_3$.

e) Durch Erhitzen von Sulfurylchlorid und Silbersulfat entsteht Sulfurylsulfat nach: $SO_2Cl_2 + Ag_2SO_4 = SO_2(SO_4) + 2AgCl$, ODLING u. ABEL (*J. Chem. Soc.* (*London*) **7**, (1855)), das nach DIVERS (*J. Chem. Soc.* (*London*) **49**, (1886) 584) dasselbe ist wie verdoppeltes Sulfuryloxyd $SO_2 : O_2 : SO_2$ oder $2SO_3$.

f) Durch Behandeln von Bleikammerkristallen mit trockener Luft oder O und SO_2. v. GRUBER (*D. R.-P.* 27726 (1884)).

g) Aus den sauren bei der Reinigung der Naphta durch H_2SO_4 abfallenden Rückständen durch Versetzen mit Metalloxyden und Erhitzen der erhaltenen festen Masse unter Einblasen getrockneter Luft auf 300 bis 500°. RAGOSINE u. DWORKOWITSCH (*D. R.-P.* 43453 (1888)).

h) Vollkommen reines, flüssiges SO_3 erhält man durch wiederholte Destillation; zuletzt in einer knieförmigen Glasröhre, in der es zur Entfernung von Hydrat sechs bis acht Stunden bei 90 bis 100° über P_2O_5 erwärmt und von dem ungeschmolzenen Reste durch Abgießen getrennt wurde. WEBER (*Pogg. Ann.* **159**, (1876) 313; *Ber.* **19**, (1886) 3187).

i) *Nach dem Kontaktverfahren.* α) *Geschichtliches.* — KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4069) unterscheidet in der geschichtlichen Entwicklung des Kontaktverfahrens vier Perioden, von denen die erste durch den Entdecker der katalytischen Wrkg. des Platins bei dem Anhydridprozeß, PHILIPPS, im Jahre 1831 eingeleitet wird. PÉRÉGRINE PHILIPPS (*Engl. Pat.* 6096 (1831)) erhielt SO_3, indem er SO_2 und Luft bei Tempp. weit unter Glühhitze durch Röhren mit Platinschwamm leitete. Diese Angabe wurde von MAGNUS (*Pogg. Ann.* **24**, (1832) 610) bestätigt. DÖBEREINER (daselbst) ließ ein Gemisch von 2 Vol. SO_2 und 1 Vol. O über feuchten Platinschwamm streichen. 1848 glaubte der Belgier SCHNEIDER das Problem der SO_3- und damit der Schwefelsäurefabrikation ohne Bleikammern gelöst zu haben, indem er angeblich in einem besonders präparierten Bimsstein eine katalytische Substanz von hoher Wirksamkeit fand. Auch LAMING benutzte Bimsstein, der in konz. H_2SO_4 gekocht, dann in ammoniakalisches W. gebracht, getrocknet, mit 1 % Braunstein vermischt, auf 315° C. erhitzt und unter Abschluß von Luft erkalten gelassen wurde. JULLION (*Engl. Pat.* 11425 (1846)) erwähnt zuerst die Verwendung von platiniertem Asbest.

Die zweite Periode ist dadurch charakterisiert, daß sie sich die Verdrängung des Bleikammerverfahrens durch das Kontaktverfahren zur Aufgabe setzte, aber ohne praktischen Erfolg. Als Vorläufer erscheinen die Arbeiten von LAMING, sowie die Versuche von BLONDEAU (*Compt. rend.* **29**, (1849) 405), der durch ein glühendes, mit eisenhaltigem, thonigen Sand gefülltes Porzellanrohr ein Gemisch von SO_2, Wasserdampf und Luft hindurchgehen ließ und dabei H_2SO_4 erhielt. Sie beginnt eigentlich mit der Entdeckung WÖHLER's und MAHLA's [s. Bildung, c)], daß viele Metalloxyde ähnliche katalytische Wrkg. gegenüber SO_2 und O besitzen wie Platin. PETRIE (1852), PLATTNER u. REICH verwendeten glühenden Quarz; ROBBE empfahl Fe_2O_3 und gepulverten Abbrand als Kontaktsubstanz; PIRIA (*Cimento* **2**, 293; *J. B.* **1855**, 308) schlug außer glühendem Quarz mit Platinlösung getränkten Bimsstein vor. Siehe a. TORNTHWAITE (*Engl. Pat.* 188, (1854)); TRUEMANN (*Engl. Pat.* 982, (1854)); HUNDT (*Engl. Pat.* 16/II. (1854)); SCHMERSAHL u. BOUK (*Engl. Pat.* 183, (1855)); DEACON (*Engl. Pat.* 753 und 1682 (1871)).

Die dritte Periode ist von CL. WINKLER ins Leben gerufen und dadurch bezeichnet, daß man sich für die Herstellung von SO_3 besonderer Gasgemische bediente, die für den quantitativen Verlauf der Anhydriddarstellung nach damaliger Auffassung besonders günstig zusammengesetzt waren. Nach WINKLER (*Polyt. J.* **218**, (1875) 128; *J. B.* **1875**, 161; *Polyt. J.* **233**, (1879) 142) ist nur ein stöchiometrisches Gemisch von 2 Vol. SO_2 und 1 Vol. O geeignet, möglichst vollkommen in SO_3 übergeführt zu werden; alle anderen Gase, selbst O, sollen auf den Verlauf der Rk. einen schädlichen Einfluß ausüben. Dieses stöchiometrische Gemisch erhielt WINKLER dadurch, daß er gewöhnliche H_2SO_4 in glühenden eisernen Retorten nach $H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + O$ zerlegte und das W. durch gutes Trocknen entfernte. Eine Kontaktsubstanz von großer wirksamer Oberfläche gewann WINKLER (*D. R.-P.* 4566 (1878)) durch Tränken von Asbest mit Platinichlorid und ameisensaurem Na und Erwärmen mit wenig Platin. — HÄNISCH u. SCHRÖDER (*D. R.-P.* 42215) ersetzten den reinen O durch Luft und ließen als Korrektur für den verdünnenden Einfluß des Luftstickstoffs die Rk. unter Druck vor sich gehen. — MESSEL (*Engl. Pat.* 1828 (1878)) und LUNGE u. CLARK (*Engl. Pat.* 3166 (1888)) erhielten das stöchiometrische Gemisch unter Ausschluß des Luftstickstoffs durch Abrösten von Schwefelkies mit Sauerstoff.

In der vierten Periode ist die Rückkehr zur Verwendung von Röstgasen erfolgt. Hierbei gelang es auf Anregung WINKLER's in der Muldener Hütte, $^2/_3$ bis höchstens $^3/_4$ der in den Röstgasen enthaltenen SO_2 in SO_3 überzuführen. Siehe a. RATH (*D. R.-P.* 22118).

β) Kontaktverfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik. — Das Problem, das SO_2 der Röstgase vollständig in SO_3 umzuwandeln, ist von der Badischen Anilin- und Sodafabrik (KNIETSCH, *Ber.* **34**, (1901) 4069; *C.-B.* **1902**, 1, 282) gelöst worden. Als Kontaktsubstanz dient Platinasbest. Wesentlich für das Gelingen ist 1. vollständige Reinigung der Röstgase, um die Kontaktmasse dauernd wirksam zu erhalten. Der Flugstaub, alle nebel- und gasförmigen Verunreinigungen, besonders schon Spuren von As-, Hg- und P-Verbb. erweisen sich als Kontaktgifte. Die Badische Anilin- und Sodafabrik bläst in die heißen Röstgase zunächst Wasserdampf ein. Hierdurch wird die Verbrennung der sonst stets auftretenden Spuren unverbrannten Schwefels, der wegen seines Arsengehaltes schädlich wirkt, gesichert; ferner wird die in den Gasen vorhandene gasförmige, hochprozentige H_2SO_4 verdünnt; sie kann sich dann nicht mehr in den eisernen Vorkühlungen kondensieren und diese unter B. von AsH_3 angreifen, noch die bleiernen Hauptkühlungen infolge ihrer geringen Konz. bei ihrer Verflüssigung zerstören. Alsdann wird der Gasstrom einem sorgfältigen Wasch- und Filtrierprozeß unterworfen, bis chemische und optische Proben eine völlige Reinheit anzeigen. — 2. Zielbewußte Entfernung der überschüssigen und schädlichen Reaktionswärme, da der Prozeß $SO_2 + O = SO_3$ 22.6 Kal. entwickelt (s. unten). Zu diesem Zwecke werden die Kontaktapparate durch die kalten Röstgase selbst gekühlt, wodurch gleichzeitig diese auf die erforderliche Reaktionstemperatur vorgewärmt werden. BAD. ANILIN- U. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 113932 (1898)). Siehe a. HÖCHSTER FARBWERKE (*D. R.-P.* 105876).

γ) Theorie des Kontaktprozesses. — Der Anhydridprozeß verläuft exothermisch, $SO_2 + O = SO_3 + 22.6$ Kal. HESS (*Ann. Wied.* **56**, (1842) 471; THOMSON (daselbst **150**, (1873) 32). Er ist ein umkehrbarer Vorgang und dem Gesetz der Massenwirkung unterworfen. — KNIETSCH erkannte entgegen der bisherigen Anschauung, wonach verdünnte Gase auf den Verlauf des Prozesses ungünstig einwirken sollten, daß eine noch so starke Verd. mit Luft fast gar keinen Einfluß hat. Vielmehr wird jeder Kontaktprozeß um so besser verlaufen, je mehr O im Verhältnis zu SO_2 sich im Gasgemisch befindet, während der N ganz indifferent ist. Die Formel $SO_2 + O = SO_3$ entspricht demnach nicht den Verhältnissen, sie muß geschrieben werden: $2SO_2 + nO_2 = 2SO_3 + (n-1)O_2$, wo n zweckmäßig nicht kleiner als = 2 sein soll. Bei einem nach dem stöchiometrischen Verhältnis $SO_2 : O$ zusammengesetzten Gasgemische ist ein quantitativer Umsatz nicht erreichbar, wobei Ggw. von N ganz ohne Einfluß ist. Ist überschüssiger O vorhanden ($2SO_2 : 3O_2$) entsprechend dem Verhältnis eines technischen Röstgases von 7 Vol. % SO_2, 10 Vol. % O und 83 Vol. % N, so beginnt bei Anwendung von Platinasbest als Kontaktsubstanz die Vereinigung bei 200°, erreicht bei 400 bis 430° das Maximum von 98 bis 99 % und geht dann wieder zurück; bei 700 bis 750° werden nur noch 60 bis 50 % SO_2 in SO_3 übergeführt, bei ca. 900 bis 1000° verläuft der Prozeß vollständig im entgegengesetzten Sinne. — Bei Abwesenheit von Kontaktsubstanz zerfällt SO_3 selbst bei 1200° noch nicht vollständig, es liegt ein labiles Gleichgewicht vor, das sich bei Hinzutritt irgend einer Kontaktsubstanz ändert und der stabilen Gleichgewichtslage zustrebt. Die Kontaktsubstanz beschleunigt also nicht nur die Bildung, sondern auch den Zerfall von SO_3. KNIETSCH. — Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Ueberschuß von SO_2 oder O, bzw. Luft, und Temperaturerhöhung gesteigert. BODLÄNDER u. KÖPPEN (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 559; *C.-B.* **1903**, 2, 351). Bei Tempp., wo die Gegenreaktion praktisch gleich Null wird, und solange die Konz. von O nicht weniger als etwa ¼ von $2SO_2$ beträgt und das Pt seine Wirksamkeit behält, läßt sie sich ausdrücken durch $\frac{dx}{dt} = K \frac{\text{Konz. } (2SO_2)}{m + \text{Konz. } (2SO_3)}$, worin K die Reaktionskonstante, m eine durch Probieren aufzufindende Konst. ist. BODENSTEIN (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 696; *J. B.* **1903**, 222). — Reaktionsgeschwindigkeit für die Rk. $2SO_2 + 3O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + 2O_2$ s. KNIETSCH. — In einem Gemisch von SO_3, SO_2 und O ist die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{(SO_2)^2.O_2}{(SO_3)^2}$, wobei SO_2, O_2 und SO_3 die Konz. der drei Gase in Grammmolekülen im Liter angeben, bei 515° = 3.61×10^{-6}; bei 553° = 1.61×10^{-5}; bei 610° = 1.19×10^{-4}; bei 650° = 5.30×10^{-4}. BORLÄNDER u. KÖPPEN (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 787; *C.-B.* **1903**, 2, 1028).

δ) *Kontaktsubstanzen.* — Nur diejenigen Kontaktkörper sind imstande, in *einer* Operation einen nahezu quantitativen Verlauf der Rk. herbeizuführen, die bei den Tempp. der Bildungszone von SO_3, also unter ca. 450°, ihre höchste Wirksamkeit besitzen. Diese Bedingungen erfüllt nur das Pt, welches auch durch kein anderes Metall der Platingruppe mit nur annähernd gleichem Erfolge ersetzt werden kann. KNIETSCH. — Technische Verwendung findet ferner Fe_2O_3, das große Kontaktwirkung besitzt, wenn auch nicht in dem Maße wie Pt; es wird in Form Fe_2O_3-haltiger Kiesabbrände angewendet. (Aeltere Literatur über das Auftreten von SO_3 beim Abrösten der Pyrite vgl. S. 471 unter f); VEREIN CHEM. FABRIKEN IN MANNHEIM (*D. R.-P.* 107995 (1898); 108446 (1898)). Die Kontaktwirkung beruht darauf, daß Fe_2O_3 durch SO_2 abwechselnd zu Fe_3O_4 reduziert und durch Luftsauerstoff wieder oxydiert wird, oder daß $Fe_2(SO_4)_3$ gebildet und in $Fe_2O_3 + SO_3$ zerlegt wird. — Sie erreicht ihr Maximum von etwa 70% bei 625°; Beimischung von $CuSO_4$ oder CuO setzt die katalytische Wirkg. herab. — Stark katalytisch wirken auch auf nassem Wege dargestelltes $Fe_2(AsO_4)_3$ und eisenfreies As_2O_5; deutliche Wrkg. zeigt SiO_2 mit einem Maximum von 10% bei 700° ca.; sehr geringe Wrkg. haben Jenaer Glas und Berliner Porzellan. LUNGE u. REINHARDT (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1041; *C.-B.* **1904**, 2, 861). — Zusatz von As zu Fe_2O_3 erhöht die katalytische Wrkg.. VEREIN CHEM. FABRIKEN IN MANNHEIM (*D. R.-P.* 154084); drückt die Ausbeute anfangs sehr herunter. KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* 42, (1904) 453; *C.-B.* **1905**, 1, 328). Über As_2O_5-Katalyse s. a. BERL (*Z. angew. Chem.* 18, (1905) 252; *C.-B.* **1905**, 1, 1056); über Katalyse mit CuO und Cr_2O_3 s. a. VEREIN CHEM. FABRIKEN u. CLEMM (*D. R.-P.* 142410); mit Fe_2O_3, CuO, Cr_2O_3, überzogen mit Pt s. BAD. ANILIN- u. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 140353). — Nach *D. R.-P.* 138695 kann man auch platinierte Brocken wasserlöslicher Salze, z. B. $MgSO_4$ verwenden. — Als Kontaktsubstanz dienen ferner Sulfate der seltenen Erden, HÖLBLING u. DIETZ (*D. R.-P.* 142144 und 149677 (1904)), und Vanadinverbindungen, insbesondere V_2O_5. DE HAËN (*D. R.-P.* 128616); KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 453; *C.-B.* **1905**, 1, 328). — Ueber die Eigenschaften, die einen Körper für den Anhydridprozeß als Kontaktmasse brauchbar machen s. KEPPELER (*Z. angew. Chem.* 15, (1902) 809; *C.-B.* **1902**, 2, 727). — Ueber Reaktivierung unwirksam gewordener Platinkontaktmasse s. AKTIENGES. FÜR ZINKINDUSTRIE VORM. GRILLO U. SCHRÖDER (*D. R.-P.* 102244 und 115333); FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS U. BRÜNING (*D. R.-P.* 135887 (1902)); BAD. ANILIN- U. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 142895 (1903); *D. R.-P.* 148196 (1904)). — Weiteres über Darst. durch Kontaktwirkung s. ANGERSTEIN (*D. R.-P.* 26959 (1883)); FARBWERKE MEISTER LUCIUS U. BRÜNING (*D. R.-P.* 105876 (1899) und 109483 (1900)); VEREIN CHEM. FABRIKEN IN MANNHEIM (*D. R.-P.* 136134 (1902)); BAD. ANILIN- U. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 133713 (1902)); LUNGE u. POLLITT (*Z. angew. Chem.* 15, (1902) 1105; *C.-B.* **1902**, 2, 1480); F. MEYER (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, (1903) 348; *C.-B.* **1903**, 1, 1446); STONE (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, (1903) 350; *C.-B.* **1903**, 1, 1446); REESE (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, (1903) 351; *C.-B.* **1903**, 1, 1446). — *Apparatur* s. WINKLER (*Polyt. J.* 218, (1875) 128); HODGKINSON u. LOWNDES (*Chem. N.* 57, (1888) 193; *Ber.* 21, (1888) 513); AKTIENGES. FÜR ZINKINDUSTRIE VORM. GRILLO U. SCHRÖDER (*D. R.-P.* 138695 (1902); *C.-B.* **1903**, 1, 484).

In der Technik wird SO_3 hauptsächlich nach i, ferner nach b, c, d, f und g gewonnen.

IV. *Physikalische Eigenschaften.* — SO_3 existiert nach MARIGNAC (*Arch. sc. phys. nat.* 22, (1853) 225; 58, (1877) 228; *Ann. Chim. Phys.* [3] 39, (1853) 184; *Ann.* 88, (1853) 228; *J. B.* **1853**, 324; **1877**, 209) und SCHULTZ-SELLACK (*Pogg. Ann.* **139**, (1870) 480; *Ber.* **3**, (1870) 215) in zwei Modifikationen, einer bei gewöhnlicher Temp. flüssigen und einer festen. — Von WEBER (*Pogg. Ann.* **159**, (1876) 313; *J. B.* **1876**, 174) wurde die Existenz zweier polymerer Modifikationen bestritten, ebenso von REBS (*Ann.* **246**, (1888) 356; *Ber.* **21**, (1888) 596); dagegen von ODDO (*Gaz. chim.* 31, II, (1901) 158; *C.-B.* **1901**, 2, 969) wieder bestätigt.

1. *Flüssiges Anhydrid, α-SO_3.* — Das geschmolzene Anhydrid ist dünnflüssiger als konz. H_2SO_4, im reinen Zustand farblos, gewöhnlich aber durch organische Stoffe braun gefärbt. BUSSY; s. a. Darst. h. — Erstarrt

bei + 16° zu langen durchsichtigen Prismen, läßt sich zuweilen bis nahe an 0° abkühlen, ohne fest zu werden und erstarrt dann plötzlich beim Schütteln unter Erwärmung auf 16°; schmilzt bei derselben Temp., häufig zur unveränderten Fl.; mitunter bleiben aber weiße Flocken zurück, die sich zu Warzen, aus feinen Nadeln bestehend, vergrößern, so daß sich zuletzt die ganze Fl. in eine weiße verfilzte M. der Modifikation β (s. S. 476) verwandelt; die Temp. bleibt dabei nicht konstant. Schultz-Sellack. — Schmilzt bei + 15 bis 18°, Marignac, über 12 bis 19°, F. C. Vogel (*Schweigg. J.* **4**, (1812) 123), bei 22 bis 24°, Fischer (*Pogg. Ann.* **16**, (1829) 119), bei 25° oder etwas darunter, Bussy (*Ann. Chim. Phys.* **26**, (1824) 411), bei 29,5° im geschlossenen Rohr, bei 25° wieder erstarrend, H. L. Buff (*Ann. Pharm. Suppl.* **4**, (1866) 129; *J. B.* **1866**, 18). Kristallisiert in feinen, langen Nadeln und schmilzt bei 14.8°. Rebs. In völlig reinem Zustande erstarrt es unter 15° zu klaren, wieder völlig schmelzbaren Nadeln und setzt auch nach Jahren keine Spur fester Rückstände ab. Weber. Nach mehrmaligem Schmelzen sinkt der Schmelzp. infolge einer isomeren Aenderung oder einer Aenderung in dem Verbindungszustande der wasserhaltigen Verb. mit dem reinen Anhydrid. Marignac. —

Spez. Gew. bei 13°: 1.9546, Morveau; des geschmolzenen SO_3 bei 20°: 1.97, Bussy; bei 25°: 1.9086, H. L. Buff; bei 20°: 1.9086, Marignac; bei 16°: 1.940, Weber; bei 20°, reduziert auf den leeren Raum: 1.9365, Nasini (*Ber.* **15**, (1882) 2885);

bei	11°	35.3°	60.4°	78.3°	80.3°	100°
=	1.944	1.849	1.718	1.626	1.617	1.529

Schenck (*Ann.* **316**, (1901) 1; *C.-B.* **1901**, 1, 1305). —

Dehnt sich in geschmolzenem Zustande beim Erwärmen sehr stark aus; mittlerer Ausdehnungskoeffizient für 1° zwischen 25° und 45°: 0.0027, Schultz-Sellack;

zwischen	11° und 35.3°	und 60.4°	und 78.3°	und 80.3°	und 100°
	0.0023	0.0030	0.0031	0.0028	0.0028

Gegen 35° findet starke thermische Nachwirkung statt infolge Polymerisation und B. der Modifikation β; die durch Zusatz von etwas H_2SO_4 beträchtlich vergrößert wird. Die Anzahl der polymeren Moleküle nimmt mit steigender Temp. ab und oberhalb 78° existieren nur noch einfache Moleküle; oberhalb 100° erfolgt wiederum eine Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten und SO_3 zeigt das normale Verhalten aller Flüssigkeiten. Schenck. —

Siedet unter 760 mm Druck bei 46°, Schultz-Sellack; bei 46 bis 47°, Buff; bei 52 bis 56°, Fischer; beginnt bei 35° zu sieden, Mitscherlich; unter 761.6 mm Druck bei 46.2°. Weber. Verflüchtigt sich rasch bei 100°. Marignac. — Dampfspannung bei 20°: 200 mm Quecksilber. Schultz-Sellack. — Die kritische Temp. liegt bei 216°. Schenk.

Die Dampfdichte, bezogen auf Luft, beträgt 2.74 bis 2.76 (berechnet für SO_3 2.76), Schultz-Sellack; sie erweist sich auch für die niedrigsten Drucke normal entsprechend der Formel SO_3 und beträgt, bezogen auf H bei 22.1° und 56.7 mm Druck 40.9, bei 22.7° und 40.5 mm Druck 39.2, bei 22.8° und 22.1 mm Druck 40.0 (berechnet für SO_3 40.03). Perman (*Proc. R. S.* **48**, (1890) 57; *J. B.* **1890**, 111). — Auch Vernon (*Chem. N.* **64**, (1891) 54; *J. B.* **1891**, 180) schließt aus Siedepunktsregelmäßigkeiten auf die einfache Molekularformel SO_3. — Nach Oddo (*Gaz. chim.* **31**, II, (1901) 158; *C.-B.* **1901**, 2, 969) entspricht das Molekulargewicht von α-SO_3 in $POCl_3$-Lsg. der Formel SO_3. — Schenck (*Ann.* **316**, (1901) 1; *C.-B.* **1901**, 1, 1305) faßt

die fl. Modifikation als eine Lsg. der polymeren (β-SO_3) in der einfachen Form auf; die durch Erstarren erhaltenen Prismen sind festes, nicht polymerisiertes SO_3.

Der Brechungsindex bei 20° ist für die rote Wasserstofflinie H_α = C = 1.4077; für die grüne H_β = F = 1.41484; für die gelbe Natriumlinie D = 1.40965; berechnet nach der Cauchy'schen Dispersionsformel = 1.40981. Das Brechungsvermögen bei 20°, bezogen auf die rote Wasserstofflinie H_α beträgt nach der Formel $\frac{n-1}{d} = 0.21053$, nach $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = 0.12731$; bezogen auf die Konstante A von Cauchy, nach der n-Formel = 0.20620; nach der n^2-Formel = 0.12497. — Die Molekularrefraktion bei 20° beträgt, auf die rote Wasserstofflinie H_α bezogen, nach der n-Formel = 16.48, nach der n^2-Formel = 10.18; auf die Konstante A von Cauchy bezogen, nach der n-Formel = 16.50, nach der n^2-Formel = 10.00. Nasini (*Ber.* **15**, (1882) 2885).

Die Dielektrizitätskonstante ist bei 19° = 3.64. Schlundt (*J. of Phys. Chem.* **5**, (1901) 503). — Leitet nicht den elektrischen Strom, Magnus (*Pogg. Ann.* **104**, (1858) 553); ist ein sehr schlechter Leiter für Elektrizität. Bleekrode (*Ann.* (*Wied.*) **3**, (1878) 161; *J. B.* **1878**, 148). — Flüssiges SO_3 zeigt als Lösungsmittel keine Ionisierungs tendenz. Walden (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 209). —

Thermochemisches. — Bildungswärme: $S + O_3$ ... + 103.23 Kal.; $SO_2 + O$ ... + 32.16 Kal. Thomson (*Thermochem. Untersuchungen* **2**, 255; *J. B.* **1872**, 66); $S + O_3 = SO_3$ (flüssig) ... + 103.6 Kal.; $= SO_3$ (gelöst) ... + 149.4 Kal.; $SO_2 + O$ (fest) ... + 34.2 Kal., $SO_2 + O$ (Gas) ... + 22.6 Kal. Berthelot (*Compt. rend.* **84**, (1877) 676; **90**, (1880) 1449 u. 1510; *J. B.* **1877**, 113). Aus den Gleichgewichtskonstanten in einem Gemisch der Gase SO_2, O_2, SO_3 berechneten Bodländer u. Köppen (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 787; *C.-B.* **1903**, 2, 1028) die Bildungswärme zu + 25.5 Kal. — Die latente Verdampfungswärme beträgt für SO_3 (80 gr) bei 18° — 11.8 Kal. Berthelot (*Compt. rend.* **90**, (1880) 1510; *J. B.* **1880**, 117). — Lösungswärme s. Verb. mit W.

2. *Unschmelzbare Modifikation*, β-SO_3. — Bildet sich mitunter in der oben angegebenen Weise aus fl. Anhydrid, immer bei längerem Aufbewahren desselben bei Tempp. unter 25°; oberhalb 27° schreitet die Umwandlung nicht fort. Schultz-Sellack. — Nach Weber (*Pogg. Ann.* **159**, (1876) 313; *J. B.* **1876**, 174) ist die asbestartige Masse, die aus der anfangs fl. Substanz sich bildet und nicht wieder geschmolzen werden kann, keine neue Modifikation, sondern ein hydratischer Körper, der, anfangs im reinen Anhydrid gelöst, sich nach und nach ausscheidet und, einmal ausgeschieden, schwer wieder gelöst wird; dieser Körper ist ein Bestandteil des gewöhnlichen festen SO_3 und bedingt dessen Eigentümlichkeit. Auch Rebs (*Ann.* **246**, (1888) 356; *Ber.* **21**, (1888) 596) fand, daß die asbestartigen Nadeln der sogenannten β-Modifikation aus fl. SO_3 durch Berührung mit feuchter Luft entstehen. — Oddo (*Gaz. chim.* **31**, II, (1901) 158; *C.-B.* **1901**, 2, 969) dagegen beobachtete die B. von β-SO_3 aus vollkommen reinem α-SO_3.

β-SO_3 bildet feine, federartig und sternförmig zu asbestähnlicher, weißer, undurchsichtiger M. zusammengehäufte Nadeln; ist zähe, schwer zu zerschneiden. Vogel (*Schweigg. J.* **4**, (1812) 121); kristallisiert in langen farblosen, amiantähnlichen Nadeln. Oddo. — Spez. Gew. 1.97 bei 20°. Oddo.

β-SO_3 schmilzt nicht, zers. sich bei 50° langsam, bei 100° schnell zu α-SO_3. Oddo. — Kann nicht ohne besondere Vorsichtsmaßregeln geschmolzen werden. Berzelius (*Lehrb.*, Bd. 1, 5. Aufl., S. 465). — Erhält bei 62.5° das Aussehen feuchter Baumwolle und schmilzt bei 100°. Wach (*Schweigg. J.*

50, 1). — Schmilzt sogar bei 100° nicht vollständig und wahrscheinlich nur dadurch, daß es durch Verflüchtigung in α-SO_3 übergeht. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **39**, (1853) 184). — Schmilzt oberhalb 50° allmählich und nicht bei bestimmter Temp. durch Uebergang in die Modifikation α. — Zeigt im luftleeren Raum anfangs keine Dampfspannung, verdampft aber allmählich und hat nach mehreren Tagen eine Spannkraft von 32 bis 45 mm. Der Dampf beider Modifikationen hat gleiche Dichte. SCHULTZ-SELLACK (*Pogg. Ann.* **139**, (1870) 480).

Bildungswärme: $S + O_3 = SO_3$ (fest) ... + 111.6 Kal. BERTHELOT (*J. B.* **1877**, 127).

Das *Molekulargewicht* ergab sich in $POCl_3$-Lsg. entsprechend der Formel S_2O_6 (= Dischwefelsäureanhydrid). ODDO. — Nach SCHENCK existieren sowohl in fl. wie in fester Form eine einfache und eine polymere Modifikation. Die dem fl. Polymeren entsprechende polymere feste Form ist identisch mit der asbestartigen M.; die durch Erstarren des fl. SO_3 erhaltene Form scheint festes, nicht polymerisiertes SO_3 zu sein. —

			BERZELIUS.	RICHTER.	KLAPROTH.	BUCHHOLZ.	BERTHOLLET.	MOISSAN. (*Traité de chim.* **1904**, 365).
S	32	40	40.14	42.05	42.3	42.5	43.762	40.04
3O	48	60	59.86	57.95	57.7	57.5	56.238	59.95
SO_3	80	100	100.00	100.00	100.0	100.0	100.000	99.99

	Vol.	Spez. Gew.	SCHULTZ-SELLACK.	MITSCHERLICH.
Schwefeldampf	1	2.21128		
Sauerstoffgas	3	3.31692		
Wasserfreie Schwefelsäure	2	5.52820		
	1	2.76410	2.74 bis 2.77	3.0

Angewandte Substanz 1.0870; 0.5730; gefunden (als H_2SO_4) 1.0906; 0.5758. WEBER (*Pogg. Ann.* **159**, (1876) 313).

V. *Chemisches Verhalten.* — Die α- und β-Modifikation zeigen im allgemeinen gleiches chemisches Verhalten, doch ist β-SO_3 nicht so aktiv wie α-SO_3. ODDO.

1. SO_3 bildet bei gewöhnlicher Temp. an feuchter Luft einen dicken, weißen erstickenden Nebel, der sehr ätzend und giftig wirkt; rötet bei völliger Abwesenheit von W. Lackmus nicht und wirkt dann auch nicht ätzend. Entzieht organischen Körpern die Elemente des W. und wirkt daher verkohlend. — β-SO_3 greift organische Stoffe viel schwerer an als α-SO_3; kann sogar mit trockenen Fingern angefaßt werden, erregt aber dann in ihnen eine eindringend schmerzhafte Empfindung. —

2. Beim Erhitzen für sich findet erst gegen 1200° vollständiger Zerfall in SO_2 und O statt; bei Ggw. von Kontaktsubstanzen, welche die B. aus $SO_2 + O$ befördern, wird auch der Zerfall in $SO_2 + O$ beschleunigt; er beginnt oberhalb 430° und wird bei 900 bis 1000° vollständig. KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4069). — In Dampfform durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, zerfällt SO_3 in ein Gemenge von 2 Vol. SO_2 und 1 Vol. Sauerstoff. BERZELIUS. —

3. SO_3 wird durch den elektrischen Strom nicht zers., gibt aber, in konz. H_2SO_4 gelöst, am + Pol Sauerstoff, am — Pol keine Gasentw., sondern blaue Färbung von sich lösendem Schwefel. GEUTHER (*Ann. Pharm.* **109**, (1859) 129; *J. B.* **1859**, 82). —

4. SO_3 wirkt in vielen Fällen als energisches Oxydationsmittel, wobei es selbst zu SO_2 reduziert wird. — a) Phosphor entzündet sich in SO_3-Dämpfen bei gewöhnlicher Temp. nach einiger Zeit und setzt eine Rinde von Schwefel ab. VOGEL (*Schweigg. J.* 4, (1812) 121). — Tröpfelt man H_3PO_3 langsam auf eine etwa 2 mm starke Schicht von abgekühltem fl. SO_3, so erhält man unter Entw. von SO_2 eine zähe, an der Luft rauch. Flüssigkeit

von der Zusammensetzung $H_3PO_4,3SO_3$; wirft man P in dünnen Platten auf fl. SO_3, so scheiden sich unter SO_2-Entw. weiße Flocken von $3P_2O_4, 2SO_3$ ab. ADIE (*Chem. Soc.* **1891**, 230; *Ber.* **24**, (1891) R. 620). — b) PH_3 bei gewöhnlicher Temp. über trockenes SO_3 geleitet, entwickelt viel SO_2 und setzt amorphen P ab. H. ROSE (*Pogg.* **24**, (1834) 140). Es erzeugt gelbe Nebel, die sich als gelbes Pulver absetzen und den folgenden Tag eine blaue Fl. (S in trocknem SO_3) bilden. AIMÉ (*J. pharm.* **21**, 87; *J. pr. Chem.* **6**, 79). — c) Mit trockenem NH_3 entsteht imido- und etwas amidosulfonsaures Ammonium. BERGLUND (*Lunds Univers. Arskrift* 12 u. 13; *Ber.* **20**, (1887) 584); s. a. Amidoschwefelsäure. — d) PCl_3 wird in $POCl_3$ übergeführt. — e) HBr und HJ werden zu Br und J oxydiert. MICHAELIS (*Z. Chem.* [2] **7**, (1871) 151); ARMSTRONG (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 244); CLAUSNIZER (*Ber.* **11**, (1878) 2012). Ueber Einw. auf HCl s. Chlorschwefelsäure; s. a. SO_2Cl_2; über Einw. von Chlorschwefel, CS_2 und H_2S s. diese; über Einw. von $SiCl_4$ s. $S_2O_5Cl_2$. — f) Fe und Zn bilden in Rotglut Sulfid und Fe_3O_4, bzw. ZnO. D'HEUREUSE (*Pogg. Ann.* **75**, (1848) 255; *Ann.* **68**, (1848) 242; *J. B*, **1847** u. **1848**, 372). Bei Einw. auf Natrium- oder Zinkamalgam entwickelt sich zuerst nur H, dann stürmisch H_2S, hierauf H_2S mit SO_2 zusammen unter Schwefelausscheidung, zuletzt nur SO_2. WALZ (*Chem. N.* **23**, (1871) 245; *Americ. Chemist* [2] **1**, (1871) 242; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **16**, (1871) 75; *J. B.* **1871**, 215). — Hg wirkt bei Erwärmung schnell auf SO_3 und bildet damit, indem es einem Mol. desselben 1 At. O entzieht, unter Entw. von Schwefeldioxyd $HgSO_4$. F. C. VOGEL. Bei gewöhnlicher Temp. wirkt der Dampf der trockenen Säure nicht auf Zn, Sn, Pb, Fe, Cu, Hg oder Ag. BIZIO (*Giorn. di Fis.* 8, 407; *Quart. J. of Sc.* 21, 176). — In vollkommen trockenem Zustande findet mit Metallen und Oxyden keine Rk. statt. ODDO (*Gaz. chim.* **31**, II, (1901) 158; *C.-B.* **1901**, 2, 969); BAKER (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 611). — g) Manche Metallsulfide, wie die Sulfide der Alkalien, von Pb, Sb zersetzen sich mit SO_3 unter B. von Sulfaten und SO_2 oder von blauen Schwefellösungen; die Sulfide von Fe und Cu werden nicht angegriffen. GEUTHER (*Ann. Pharm.* **111**, (1859) 177; *J. B.* **1859**, 83). —

5. Mit Sauerstoff entsteht unter der Einw. dunkler elektrischer Entladungen S_2O_7. BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 20).

6. SO_3 greift Glas in der Nähe erhitzten Platins an. BEILBY (*Chem. N.* **90**, (1904) 180; *C.-B.* **1904**, 2, 1374).

7. *Verbindungen.* a) *Mit Wasser.* — SO_3 vereinigt sich mit W. unter äußerst heftiger, oft explosionsartiger Licht- und Wärmeentw. Mischt man 4 T. trockenes SO_3 mit 1 T. W., so wird nach VOGEL (*Schweigg. J.* 4, (1812) 121) die entstehende Verb. unter Lichtentwicklung und Explosion in Dampf verwandelt. An der Luft bilden sich weiße Nebel, weil der Dampf von SO_3 sich mit dem Wasserdampf der Luft zu H_2SO_4 verdichtet. (Vgl. bei Schwefelsäurehydrate). — Lösungswärme: Die beim Mischen von 1 Mol. SO_3 mit einer unendlich großen Menge W. entwickelte Wärme berechnet sich aus den für H_2SO_4 aufgestellten Daten zu 38.88 Kal., THOMSON (*Ber.* **3**, (1870) 500); 40.4 Kal., HESS; 36 bis 40 Kal., BERTHELOT. — SO_3 (flüssig) + 1600 Mol. W. . . . + 39.17 Kal., THOMSON (*Ber.* **6**, (1873) 713); SO_3 (Gas) + H_2O + W. = H_2SO_4 (verd.) . . . + 49.2 Kal.; SO_3 (fest) + H_2O + W. = H_2SO_4 (verd.) . . . + 37.4 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, (1873) 27; *J. B.* **1873**, 77; *Compt. rend.* **90**, (1880) 1511); SO_3 (fest) + H_2O (fest) = H_2SO_4 (fest) . . . + 19.8 Kal., BERTHELOT (*Annuaire pour l'an publié par le Bureau des Longitudes*, p. 395; *Compt. rend.* **77**, (1873) 27; *J. B.* **1877**, 128).

b) *Mit H_2SO_4 und Sulfaten.* — α-SO_3 verbindet sich mit H_2SO_4 sehr energisch, β-SO_3 weniger heftig zu $H_2S_2O_7$; mit Sulfaten entstehen Pyrosulfate. SCHULZE (*Ber.* **17**, (1884) 2705). — Beim Erhitzen mit K_2SO_4 in ge-

schmolzenen Röhren auf 110° entstehen zwei getrennte Schichten; die obere ist ungebundenes SO_3, die untere besteht aus einem beim Erkalten erstarrenden übersauren Salz: $K_2O,8SO_3$; ebenso verhalten sich die Sulfate von Rb, Cs, Tl und NH_4; während die von Na, Li, Ag analoge Verbb. nicht geben. WEBER (*V. D. N.* **1891**, 72; *C.-B.* **1892**, 2, 105).

c) *Mit SO_2 und Sulfiten; mit SeO_2.* — Soll die Absorption von SO_2 durch SO_3 reichlich erfolgen, so müssen beide Säuren möglichst wasserfrei sein. Man leitet SO_2 durch eine 4 Fuß lange, mit frisch geglühtem $CaCl_2$ gefüllte Röhre in die auf 0° abgekühlte, mit einem Kork verschlossene Flasche, welche trockenes SO_3 enthält, und gießt die sich bildende flüssige Verb. von Zeit zu Zeit von dem übrigen SO_3 ab. — Dünne Flüssigkeit (vom Kork bräunlich), an der Luft unter B. eines äußerst starken Nebels und mit dem Geruch nach SO_2 rasch verdampfend, wobei nur bisweilen eine Spur H_2SO_4 bleibt. — Hält 67.68 bis 72.9 % SO_2, also ungefähr $SO_2 + 2SO_3$. — Bei längerem Aufbewahren verliert die Fl. einen Teil SO_2. — Sie braust mit W. heftig auf, unter Entwicklung von SO_2. Sie absorbiert trockenes NH_3 unter B. eines gelblichen Körpers, der sich wie ein Gemenge von amidoschwefels. und amidoschwefligs. Ammonium verhält. H. ROSE (*Pogg.* **39**, (1836) 173). — Flüssiges SO_3 ist in jedem Verhältnis mischbar mit fl. SO_2. Bei Ueberschuß der letzteren scheidet sich auch bei starkem Abkühlen nichts aus der Fl. ab; aus einer Mischung gleicher Teile setzt sich beim Abkühlen β-SO_3 ab, bei gewöhnlicher Temp. sich wieder lösend. Bei Ueberschuß von SO_3 wird ein Teil bei gewöhnlicher Temp. fest. Siedepunkt der Mischung aus gleichen Teilen = + 5°. SCHULTZ-SELLACK. — Mit Sulfiten entstehen Sulfate und SO_2. SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* **4**, (1871) 109). — Mit SeO_2 bildet sich SO_3,SeO_2 (s. dieses) WEBER (*V. D. N.* **1891**, 72; *C.-B.* **1892**, 2, 105).

d) *Mit Schwefel, Selen, Tellur.* — Verbindet sich mit S zu blauem S_2O_3 (vgl. S. 436); mit Se zu grünem $SeSO_3$ (vgl. bei Selen), mit Te zu rotem $TeSO_3$ (vgl. bei Tellur). WEBER (*J. prakt. Chem.* [2] **25**, (1882) 218; *J. B.* **1882**, 228; *V. D. N.* **1891**, 72; *C.-B.* **1892**, 2, 105).

e) *Mit Jod und J_2O_5.* — Mit trockenem J entsteht dunkelbraungrünes $J(SO_3)_3$, das beim Erhitzen auf 100° in fl. JSO_3, auf 170° wieder in kristallisiertes J_2SO_3 übergeht. WEBER (*J. prakt. Chem.* [2] 25, (1882) 224; *J. B.* **1882**, 229; *Ber.* **20**, (1887) 87); SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* **4**, (1871) 109); KÄMMERER (*J. prakt. Chem.* **83**, (1861) 72). — Wirkt auf J_2O_5 unter B. von $(J_2O_5)_5SO_3$, WINKLER (*Polyt. J.* **218**, (1875) 128); von $J_2O_5,3SO_3$, KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4069); WEBER (*Ber.* **20**, (1887) 86; *V. D. N.* **1891**, 72; *C.-B.* **1892**, 2, 105).

f) *Mit Chloriden, Bromiden, Jodiden, Fluoriden, Cyanidem.* — SO_3 wird von Alkalichloriden absorbiert, ROSE. Dabei bilden sich zunächst chlorschwefelsaure Salze, dann SO_3-reichere Verbb.; auch von Metallfluoriden wird SO_3 absorbiert; von Bromiden und Jodiden nur unter teilweiser Zers. und Abscheidung von Br und J; von $Hg(CN)_2$ gleichfalls unter Zersetzung. SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* **4**, (1871) 109). — Gibt beim Erhitzen mit NaCl $S_2O_5Cl_2$ + Cl. DITTE (*Compt. rend.* **131**, (1900) 143; *C.-B.* **1900**, 2, 423).

g) *Mit Untersalpetersäure.* — N_2O_4 wird in der Kälte absorbiert unter B. von kristallinischem NO_2,SO_3, das beim Erhitzen in S_2O_7,NO_2 übergeht. WEBER (*Pogg. Ann.* **123**, (1864) 337). — SO_3 geht bei der Einw. auf NO_2 unter B. von NO_2,SO_3 teilweise in SO_2 über. BRÜNING (*Ann. Pharm.* **98**, (1856) 377).

h) *Mit HNO_3 und Nitraten.* — NHO_3 bildet in der Kälte $SO_3,N_2O_5(H_2SO_4)_3$. WEBER (*Pogg. Ann.* **142**, (1871) 602). — Flüssiges SO_3 gibt mit KNO_3 bei Ausschluß von Wasser $KNOSO_4$. SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* **4**, (1871) 109).

i) *Mit $N_2O_2Cl_2$.* — Es entsteht $2SO_3,N_2O_2Cl_2$. WEBER (*Pogg. Ann.* **123**, (1864) 233; *V. D. N.* **1891**, 72; *C.-B.* **1892**, 2, 105).

k) *Mit P_2O_5 und H_3PO_3.* — Vereinigt sich mit P_2O_5 zu $3SO_3,P_2O_5$, das in SO_3 lösl. ist und sich bei 60° zersetzt. WEBER (a. a. O. und *Ber.* **20**, (1887) 86). — Mit H_3PO_3 in Kältemischung wird unter SO_2-Entw. $H_3PO_4,3SO_3$ gebildet. ADIE (*J. Chem. Soc.* (*London*) **59**, (1891) 230; *Ber.* **24**, (1891) R. 620).

l) *Mit As_2O_3.* — Je nach den Versuchsbedingungen entstehen verschiedene Produkte: As_2O_3,SO_3, KOSMANN; REICH (*J. prakt. Chem.* **90**, (1863)

176); $As_2O_3,3SO_3$; $As_2O_3,6SO_3$, Weber (*Ber.* **19**, (1886) 3, 86); $As_2O_3,2SO_3$; $As_2O_3,4SO_3$; $As_2O_3,8SO_3$, Adie (*J. Chem. Soc.* (*London*) **59**, (1889) 157; *Chem. N.* **59**, (1889) 58; *Ber.* **22**, (1889) R. 432); s. a. Stavenhagen (*Z. anorg. Chem.* **1893**, 283; *J. B.* **1893**, 373).

m) *Mit* B_2O_3. — Geht mit H_3BO_3 die Verbindung $5B_2O_3,2SO_3,2H_2O$ ein. Merz (*J. prakt. Chem.* **99**, (1866) 181); Schultz-Sellack (*Ber.* **4**, (1871) 15). Diese Verb. konnte von d'Arcy (*J. Chem. Soc.* (*London*) **56**, (1889) 155; *Ber.* **22**, (1889) R. 434) nicht erhalten werden. — Reagiert mit BCl_3 nach $2BCl_3 + 4SO_3 = 3SO_2Cl_2 + B_2O_3,SO_3$; mit BBr_3 entstehen Br, SO_2 und B_2O_3,SO_3. Gustavson (*Ber.* **6**, (1873) 9; *J. B.* **1873**, 209). Vgl. ferner bei den einzelnen Verbb.

n) Verbindet sich mit vielen *organischen Stoffen.* — Ueber Einw. auf Nitrile s. Hofmann u. Buckton (*Ann. Pharm.* **100**, (1856) 129; *J. Chem. Soc.* (*London*) **9**, (1857) 241; *J. B.* **1856**, 508); Engelhardt (*Bull. Acad.* (*St. Pétersbourg*) **16**, (1858) 378; *J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 363; *J. B.* **1858**, 278); Barth u. Senhofer (*Ber.* **9**, (1876) 1073; *Wien. Acad. Ber.* [2] **73**, (1876) 681; *J. B.* **1876**, 790); Pinner u. Klein (*Ber.* **11**, (1878) 1825; *J. B.* **1878**, 328); Gumpert (*J. prakt. Chem.* [2] **30**, (1884) 87; *J. B.* **1884**, 486); Krafft (*Ber.* **23**, (1890) 2389; *J. B.* **1890**, 1771); Eitner (*Ber.* **25**, (1892) 462; *J. B.* **1892**, 897).

VI. *Konstitution.* — Drechsel (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1870) 20; *J. B.* **1871**, 212) nimmt in SO_3 6-wertigen S an entsprechend der Konstitution $(\overset{VI}{S}O_2)O$. — Schröder (*Ann.* (*Wied.*) **16**, (1882) 660; *J. B.* **1882**, 31) folgert aus der Volumkonstitution, daß der S nicht 6-, sondern 4-wertig ist: $O = S\langle{}^{O}_{O}|$. — Teplow (*Z. russ. phys. Ges.* **1888**, Anhang 1—12; *Ber.* **22**, (1889) R. 1) nimmt vom Standpunkt seiner Schwingungsknotentheorie die Struktur $\begin{matrix} O<^{S}_{S} \\ O<^{S}_{S} \end{matrix}>O = O_{12}S_4 = 4SO_3$ an. — Nach Divers (*J. Chem. Soc.* (*London*) **49**, (1886) 584; *J. B.* **1886**, 334) besitzt gasförmige SO_3 die Konstitution $O : S\langle{}^{O}_{O}|$; Kondensiertes SO_3 muß entsprechend der Synthese von Olding u. Abel: $SO_2Br_2 + Ag_2SO_4 = SO_2SO_4 + 2AgBr$ als „Sulfurylsulfat“ $SO_2 = O_2 = SO_2$ aufgefaßt worden. — Oddo legt α-SO_3 die Konstitution $\overset{VI}{S}\begin{matrix} = O \\ = O, \\ = O \end{matrix}$ β-SO_3 die Konstitution $\begin{matrix} O = \overset{VI}{S} - O - \overset{VI}{S} = O \\ O = - O - = O \end{matrix}$ bei.

VII. *Analytisches.* — Vgl. unter H_2SO_4.

VIII. *Anwendung.* — Findet vielfache Anwendung in der Farbenchemie zum Sulfurieren und Oxydieren.

G. Pyroschwefelsäure. $H_2S_2O_7$.

Marignac. *Ann. Chim. Phys.* [3] **39**, (1853) 184.
Schultz-Sellack. *Ueber die wasserhaltigen und wasserfreien Salze der* H_2SO_4; *Göttingen* **1868**, 34; *Pogg. Ann.* **139**, (1871) 480; *Ber.* **4**, (1871) 109.
Weber. *Pogg. Ann.* **159**, (1876) 313.
Dischwefelsäure, Doppelschwefelsäure, Halbgewässerte Schwefelsäure.

I. *Bildung.* — a) Beim Glühen von nicht völlig entwässertem Eisenvitriol, $4FeSO_4 + H_2O = H_2S_2O_7 + 2SO_2 + 2Fe_2O_3$; oder von Natriumpyrosulfat. — b) Aus SO_3, das mit sehr wenig W. in Berührung gebracht wird; bei der Dissoziation des Dampfes konzentrierter H_2SO_4 (vgl. bei diesen).

II. *Darstellung.* — Durch Mischen von H_2SO_4 und fl. SO_3 im erforderlichen Verhältnis. Hierbei ist es vorteilhaft, einen kleinen Ueberschuß an SO_3 anzuwenden und die erhaltenen Kristalle unter einer Glocke über nicht völlig konz. H_2SO_4 auszubreiten. Schultz-Sellack (*Ber.* **4**, (1871) 109). — Fl. SO_3 mischt sich in jedem Verhältnis mit H_2SO_4. Um Kristalle von $H_2S_2O_7$ zu erhalten, muß die Mischung wenigstens 1 T. H_2SO_4 auf 2 T. SO_3 enthalten. — β-SO_3 löst

sich außerordentlich langsam auf. C. Schultz (*Ueber die wasserhalt. und wasserfr. Salze der Schwefelsäure, Göttingen* 1868, 34; *Pogg. Ann.* **139**, (1870) 480).

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Kristallisiert aus stark rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp., Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [3] **39**, (1853) 184), oder beim Erkalten unter 0°. Mitscherlich. — Durchsichtige, kristallinische Masse, nach nochmaligem Umkristallisieren bei 35° schmelzend. Der Schmp. wird durch Beimischung von SO_3 sowohl, wie von Monohydrat H_2SO_4 erniedrigt. Marignac. — Die trockenen Kristalle schmelzen bei 35°, zeigen keine Dampfspannung des Anhydrids und werden durch trockenen Luftstrom nicht zers. Ist $H_2S_2O_7$ dagegen durch Ueberschmelzung, wozu sie sehr geneigt ist, bei gewöhnlicher Temp. fl., zeigt sie eine geringe Dampfspannung des Anhydrids. Diese Erscheinung spricht für die Auffassung der Doppelschwefelsäure als Kristallverbindung. Schultz-Sellack (*Ber.* **4**, (1871) 109).

Lösungswärme: $^1/_2H_2S_2O_7$ (fl.) + 1600 Mol. Wasser . . . + 26.9 Kal., Thomson (*Ber.* **6**, (1873) 713).

			Marignac.	C. Schultz.	
S_2O_6	160	89.89	90.29	89.75	90.28
H_2O	18	10.11	9.71	10.25	9.72
$H_2S_2O_7$	178	100.00	100.00	100.00	100.00

	Weber.
Ber.	Gef.
88.88 % SO_3	90.14; 89.68 % SO_3

IV. *Chemisches Verhalten.* — a) Zersetzt sich im Luftstrom, aber nur im flüssigen, überschmolzenen Zustande, schon bei gewöhnlicher Temp., leichter noch beim Erwärmen in SO_3 und H_2SO_4. C. Schultz-Sellack. — b) Ag und Hg lösen sich in $H_2S_2O_7$, die bis zum Schmelzpunkt erwärmt ist, unter momentanem Aufbrausen. Beim Eingießen in W. scheidet sich Sulfat aus und das W. sättigt sich mit SO_2. — Cu bildet Cu_2S und etwas $CuSO_4$. — Mit Sn tritt Blaufärbung ein, durch S_2O_3 verursacht, unter B. von $SnSO_4$; durch W. wird die blaue Farbe zerstört. Divers u. Shimidzu (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 636; *J. B.* **1885**, 397). — c) Se und Te sind in $H_2S_2O_7$ unter sehr geringer Oxydation l. zu einer grünen, im zugeschmolzenen Rohr allmählich gelb werdenden, bzw. rosenroten, allmählich braun werdenden Lsg. Schultz-Sellack.

V. *Angebliche Verbindungen der $H_2S_2O_7$.* A. *Mit SO_3: $H_2S_4O_{13}$.* — Durch vorsichtigen Zusatz von engl. H_2SO_4, die nicht im Ueberschuß vorhanden sein darf, zu SO_3 erhält man ein bei gewöhnlicher Temp. dickflüssiges Liquidum, welches an der Luft stark raucht und bei 8 bis 10° kristallinisch erstarrt. — D. 1.983. — Ber.: 94.69 % SO_3; Gef.: 94.78; 94.56; 94.88 % SO_3. Entspricht der Zus. $H_2SO_4,3SO_3$ d. h. $H_2S_4O_{13}$. Weber. — Nach C. Schultz ließ sich jedoch eine kristallisierte Verb. mit einem größeren Gehalt an SO_3, als $H_2S_2O_7$, nicht erhalten. Eine Mischung von 2 Mol. SO_3 auf 1 Mol. H_2SO_4 (10 T. : 6 T.) blieb selbst bei 0° und in Berührung mit einem Kristall von $H_2S_2O_7$ flüssig. Aus einer Mischung von 10 T. SO_3 und 1 bis 2 T. H_2SO_4 scheidet sich allmählich β-SO_3 aus.

B. *Mit H_2SO_4: Hydrat $3H_2O,4SO_3$.* — Man leitet SO_3 in konz. H_2SO_4 bis zur Sättigung und preßt die sich abscheidenden Kristalle unter Abschluß von Feuchtigkeit zwischen porösen Porzellanplatten aus [vgl. oben]. Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 343; *J. B.* **1850**, 263). — Man kühlt rauchende Schwefelsäure auf —10° ab, Wackenroder (*Arch. Pharm.* [2] **87**, (1856) 267; *J. B.* **1856**, 292). — Bei der Dest. der rauchenden Schwefelsäure geht später als SO_3 eine in größeren, durchsichtigen, tafelförmigen Kristallen anschießende, leicht schmelzbare Verb. von sehr viel SO_3 mit sehr wenig W. über.

Dünne, durchsichtige Prismen, an der Luft rauchend, bei 26° schmelzend, Jacquelain, bei 10° schmelzend. Wackenroder. Zusammensetzung: 85.65 %

SO_3, 14.35 % H_2O, WACKENRODER, 85.59 % SO_3, 14.41 % H_2O, JACQUELAIN, berechnet für $3H_2O,4SO_3 = H_2S_2O_7,2H_2SO_4$ 85.56 % SO_3, 14.44 % H_2O. — Beim Erkalten nach dem Schmelzen bilden sich daraus Kristalle von der Zusammensetzung $= 6H_2O,7SO_3$, bei 10.75° schmelzend. WACKENRODER. — SCHULTZ-SELLACK (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **15**, (1871) 46) hat die Existenz dieser Verb. nicht bestätigen können.

VI. *Konstitution.* — $\overset{VI}{SO_2}-OH \;\rangle O\; \overset{VI}{SO_2}-OH$. DIVERS (*J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 218) nimmt 4-wertigen S an unter Zugrundelegung zweier Sulfurylgruppen $S\langle^{O}_{O}$. — TEPLOW (*J. russ. phys. Ges.* **1888**, Anhang 1—12; *Ber.* **22**, (1889) R. 1) stellt nach seiner Schwingungsknotentheorie die Konstruktion $H(O_2)-4SO_2 = (SO_3 + H_2O)_8$ auf. —

VII. *Analytisches.* — Vgl. unter H_2SO_4.

VIII. *Rauchende Schwefelsäure; Nordhäuser, deutsches, rauchendes, braunes Vitriolöl; „Oleum“.* — Ist als eine Lsg. von $H_2S_2O_7$ oder von SO_3 in H_2SO_4 zu betrachten. —

I. *Darstellung.* a) *Aus SO_3.* — Das nach dem Kontaktverfahren (vgl. S. 472) gewonnene SO_3 wird in H_2SO_4 eingeleitet. — Glatte Absorption findet statt, wenn die Schwefelsäure dauernd bei der Konz. 97 bis 99 % H_2SO_4 gehalten wird. BAD. ANILIN- u. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 28724, Anm. B.). — Das beste Absorptionsmittel ist Säure von $98^1/_3$ % H_2SO_4, KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4087), weil diese weder freies W. noch SO_3 enthält, sondern nur H_2SO_4 und H_2SO_4,H_2O. Das Fehlen des freien W. bedingt, daß α-SO_3 nicht zu β-SO_3 verwandelt und daher glatt gelöst wird. SACKUR (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 77; *C.-B.* **1902**, 1, 554). — Die Apparate bestehen aus Schmiedeeisen, das von rauchenden Säuren mit weniger als 27 % SO_3 zwar stark, von Oleum mit ca. 27 und mehr % SO_3 dagegen auch in der Wärme fast nicht angegriffen wird; gußeiserne Gefäße werden zwar wenig angegriffen, aber des öfteren zersprengt, indem das Oleum in die Poren des Gußeisens diffundiert und im Inneren durch B. von SO_2, H_2S und ev. CO_2 starke Spannungen hervorruft. KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4090). Vgl. S. 489. — In der Technik erhält man zunächst als Endprod. eine rauch. Schwefelsäure von 20 bis 30 % SO_3-Gehalt. Konzentriertere Säuren werden durch Dest. dieses Oleums aus Retorten von Guß- oder Schmiedeeisen erzeugt. (Ueber das Verhalten des Gußeisens gegen rauch. H_2SO_4 vgl. S. 489.) — b) *Aus Ferrisulfat.* — Nach dieser Methode wird das Oleum heute nur noch auf den STARCK'schen Werken bei Pilsen gewonnen, wo sich ein mächtiges Lager von Vitriolschiefer, ein von etwa 10 % feinstem Eisenkies durchsetzter Thonschiefer, findet. Nach dreijährigem Lagern mit W. auf Halden, wobei sich $Fe_2(SO_4)_3$,$FeSO_4$ und $Al_2(SO_4)_3$ bilden, wird die Lauge eingedampft, der erhaltene „Vitriolstein“ kalziniert und in den Oleumhütten zu Bras aus zylindrischen Thonröhren in „Galeerenöfen“ bei Weißglut destilliert. In die mit H_2SO_4 beschickten Thonvorlagen werden mehrere Chargen hineindestilliert, so daß eine rauchende Säure mit 10 bis 20 % SO_3 entsteht. Der Rückstand, „caput mortuum“, wird als rote Anstrichfarbe, „Eisenrot“, „Englischrot“, verwendet. Die Industrie ist im Erlöschen. OST (*Chem. Technologie* **1903**, 67). — In Nordhausen wurde die „Nordhäuser“ Schwefelsäure nie dargestellt, wohl aber früher in Goslar. Siehe HILL (*Chem. N.* **72** (1895) 75; *J. B.* **1895**, 527). — Der zur Darst. benutzte Vitriolstein soll möglichst nur $Fe_2(SO_4)_3$, kein $FeSO_4$ enthalten. JAHN (*Polyt. J.* **205**, (1872) 74; *J. B.* **1873**, 220); STOLBA *J. B.* **1885**, 316). — c) *Durch Elektrolyse von Schwefelsäuremonohydrat.* — Das W. soll in H und O gespalten, SO_3 sich in dem Elektrolyten zu $H_2S_2O_7$ lösen. Man unterbricht den Strom, wenn sich die Elektroden mit ausgeschiedenem S bedeckt haben. LÉON (*Franz. Pat.* 206083 (1890); *D. R.-P.* 57118). — Hat keine technische Verwendung gefunden. HILL.

d) *Aus künstlich hergestellten Sulfaten.* — Die Methoden fallen mit denjenigen zur Herstellung von SO_3 (vgl. S. 471) zusammen.

II. *Physikalische Eigenschaften.* — Ist von ca. 35 % freiem SO_3-Gehalt an bei gewöhnlicher Temp. fest; wird bei einem Gehalt von ca. 60 % freiem SO_3 wieder fl. und bei ca. 80 % SO_3-Gehalt wieder fest. (Vgl. Schmelzpunkte S. 486). —

1. *Spezifisches Gewicht.* — Nach THOMSON 1.896; nach BUSSY 66 bis 68° Bé.

Spez. Gew. nach Cl. Winkler (*Chem. Ind.* **1880**, *194; Dingl.* **237**, *306*). *Die Tabelle gilt nicht für ganz reine, sondern für Handelssäure mit den gewöhnlichen Verunreinigungen.*

Spez. Gew. bei 20°	Gesamt SO_3	100 Teile enthalten		
		abdestillierbares SO_3	H_2SO_4	Säure von 66° Bé.
1.835	75.31		92.25	100
1.840	77.38		94.79	91.61
1.845	79.28		97.11	83.92
1.850	80.01		98.01	80.91
1.855	80.95		99.16	77.15
1.860	81.84	1.54	98.46	73.55
1.865	82.12	2.66	97.34	72.43
1.870	82.41	4.28	95.76	71.24
1.875	82.63	5.44	94.56	70.05
1.880	82.81	6.42	93.58	69.62
1.885	82.97	7.29	92.71	68.97
1.890	83.13	8.16	91.94	68.23
1.895	83.43	9.34	90.66	67.48
1.900	83.48	10.07	89.93	66.91
1.905	83.57	10.56	89.44	66.34
1.910	83.73	11.43	88.57	65.91
1.915	84.03	13.33	86.67	64.48
1.920	84.56	15.95	84.05	62.73
1.925	85.06	18.67	81.33	60.51
1.930	85.57	21.34	78.66	58.44
1.935	86.23	25.65	74.35	55.77
1.940	86.78	28.03	71.97	53.54
1.945	87.13	29.94	70.06	52.12
1.950	87.41	31.46	68.54	50.99
1.955	87.65	32.77	67.23	50.02
1.960	88.22	35.87	64.13	47.71
1.965	88.92	39.68	60.32	44.87
1.970	89.83	44.64	55.36	41.19

Spez. Gew. und Gehalt der rauch. H_2SO_4 *bei verschiedenen Temperaturen nach* Cl. Winkler (*Massanalyse 1898*, S. 149).

Spezifisches Gewicht bei					Gehalt an SO_3. Proz.
15°	20°	25°	30°	35°	
1.8417	1.8371	1.8323	1.8287	1.8240	76.67
1.8427	1.8378	1.8333	1.8295	1.8249	77.49
1.8428	1.8388	1.8351	1.8302	1.8255	78.34
1.8437	1.8390	1.8346	1.8300	1.8257	79.04
1.8427	1.8386	1.8351	1.8297	1.8250	79.99
1.8420	1.8372	1.8326	1.8281	1.8234	80.46
1.8398	1.8350	1.8305	1.8263	1.8218	80.94
1.8446	1.8400	1.8353	1.8307	1.8262	81.37
1.8509	1.8466	1.8418	1.8371	1.8324	81.91
1.8571	1.8522	1.8476	1.8432	1.8385	82.17
1.8697	1.8647	1.8595	1.8545	1.8498	82.94
1.8790	1.8742	1.8687	1.8640	1.8592	83.25
1.8875	1.8823	1.8767	1.8713	1.8661	83.84
1.8942	1.8888	1.8833	1.8775	1.8722	84.12
1.8990	1.8940	1.8890	1.8830	1.8772	84.33
1.9034	1.8984	1.8930	1.8874	1.8820	84.67
1.9072	1.9021	1.8950	1.8900	1.8845	84.82
1.9095	1.9042	1.8986	1.8932	1.8866	84.99

Spezifisches Gewicht bei					Gehalt an SO_3. Proz.
15°	20°	25°	30°	35°	
1.9121	1.9053	1.8993	1.8948	1.8892	85.14
1.9250	1.9193	1.9135	1.9082	1.9023	85.54
1.9290	1.9236	1.9183	1.9129	1.9073	85.68
1.9368	1.9310	1.9250	1.9187	1.9122	85.88
1.9447	1.9392	1.9334	1.9279	1.9222	86.51
1.9520	1.9465	1.9402	1.9338	1.9278	86.72
1.9584	1.9528	1.9466	1.9406	1.9340	87.03
1.9632	1.9573	1.9518	1.9457	1.9398	87.46
kryst.	kryst.	1.9740	1.9666	1.9600	88.82

Diese Tabelle ist namentlich zur Benutzung bei der Betriebsführung und nicht für Handelszwecke bestimmt, wie denn überhaupt die Angabe des spez. Gew. durchaus nicht immer Gewährleistung für den Gehalt der rauchenden Schwefelsäure gibt und z. B. bei den Konzentrationsgraden, die zwischen Säure von 66° und Monohydrat liegen, vollkommen im Stiche läßt. (Winkler.)

Spez. Gew. für rauch. H_2SO_4 des Handels nach Messel (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **1885**, 573).

Beschaffenheit	Proz. SO_3	Spezif. Gew.	
		gef. bei 26.6°	ber. für 15.5°
flüssig	8.3	1.842	1.852
"	30.0	1.930	1.940
kristallinisch	40.0	1.956	1.970
"	44.5	1.961	1.975
"	46.2	1.963	1.977
"	59.4	1.980	1.994
flüssig	60.8	1.992	2.006
"	65.0	1.952	2.006
"	69.4	2.002	2.016
kristallinisch	72.8	1.984	1.988
"	80.0	1.959	1.973
"	82.0	1.953	1.967

Hier folgt im Text zunächst die Tabelle auf Seite 485.

Spez Gew. konz. und rauch. H_2SO_4 bei 15 und 45°. Knietsch (*Ber.* **34**, (1901) 4102).

H_2SO_4 %	Ges. SO_3 %	SO_3 frei %	Spez. Gew. bei 15°	Spez. Gew. bei 45°
95.98	78.35		1.8418	
96.68	78 92		1.8429	
96.99	79.18		1.8431	
97.66	79.72		1.8434 Max.	
98.65	80.53		1.8403	
99.40	81.14		1.8388 Min.	
99.76	81.44		1.8418	
100.00	81.63	0.0	1.8500	1.822
	83.46	10.0	1.888	1.858
	85.30	20.0	1.920	1.887
	87.14	30.0	1.957	1.920
	88.97	40.0	1.979	1.945
	90.81	50.0	2.009	1.964 Max.
	92.65	60.0	2.020 Max.	1.959
	94.48	70 0	2.018	1.942
	96.32	80.0	2 008	1.890
	98.16	90.0	1.990	1.864
	100.00	100.0	1.984	1.814

Gehalt der rauch. Schwefelsäure an SO_3 nach R. Gnehm. (Vgl. Lunge (*Handbuch der Sodaindustrie*) (1893 Bd. I) 798.)

Durch Titrieren gefunden SO_3	Die rauchende Säure enthält %		Durch Titrieren gefunden SO_3	Die rauchende Säure enthält %	
	H_2SO_4	SO_3		H_2SO_4	SO_3
81.8326	100	0	90.8163	50	50
81.8163	99	1	91.0000	49	51
82.0000	98	2	91.1836	48	52
82.1836	97	3	91.3673	47	53
82.3674	96	4	91.5510	46	54
82.5510	95	5	91.7346	45	55
82.7346	94	6	91.9183	44	56
82.9183	93	7	92.1020	43	57
83.1020	92	8	92.2857	42	58
83.2857	91	9	92.4693	41	59
83.4693	90	10	92.6530	40	60
83.6530	89	11	92.8367	39	61
83.8367	88	12	93.0204	38	62
84.0204	87	13	93.2040	37	63
84.2040	86	14	93.3877	36	64
84.3877	85	15	93.5714	35	65
84.5714	84	16	93.7551	34	66
84.7551	83	17	93.9389	33	67
85.9387	82	18	94.1224	32	68
85.1224	81	19	94.3061	31	69
85.3061	80	20	94.4897	30	70
85.4897	79	21	94.6734	29	71
85.6734	78	22	94.8571	28	72
86.8571	77	23	95.0408	27	73
86.0408	76	24	95.2244	26	74
86.2244	75	25	95.4081	25	75
86.4081	74	26	95.5918	24	76
86.5918	73	27	95.7755	23	77
86.7755	72	28	95.9591	22	78
86.9591	71	29	96.1428	21	79
87.1428	70	30	96.3265	20	80
87.3265	69	31	96.5102	19	81
87.5102	68	32	96.6938	18	82
87.6938	67	33	96.8775	17	83
87.8775	66	34	97.0612	16	84
88.0612	65	35	97.2448	15	85
88.2448	64	36	97.4285	14	86
88.4285	63	37	97.6122	13	87
88.6122	62	38	97.7959	12	88
88.7959	61	39	97.9795	11	89
88.9795	60	40	98.1632	10	90
89.1632	59	41	98.3469	9	91
89.3469	58	42	98.5306	8	92
89.5306	57	43	98.7142	7	93
89.7142	56	44	98.8979	6	94
89.8979	55	45	99.0816	5	95
90.0816	54	46	99.2753	4	96
90.2653	53	47	99.4489	3	97
90.4489	52	48	99.6326	2	98
90.6326	51	49	99.8163	1	99

Durch Mischen von rauchender mit konz. Schwefelsäure erhält man eine Säure mit geringerem Gehalt an freiem SO_3 nach $x = 100 \frac{b-a}{a-c}$, so bedeutet:

x = die zu 100 T. rauchender Säure zuzusetzende H_2SO_4;
a = Gesamt-SO_3 in 100 T. der gewünschten Säure;
b = „ „ „ „ zu verdünnenden rauchenden Säure;
c = SO_3 in der zuzusetzenden H_2SO_4 (Prod. aus dem Prozentgehalt der Schwefelsäure an H_2SO_4 und 0.816). — Vgl. Gerster (*Chem. Ztg.* XI, (1887) 3).

Spez. Gew. der rauch. H_2SO_4 bei 35°. Knietsch (*Ber.* **34**, (1901) 4101).

Ges. SO_3 %	SO_3 frei %	Spez. Gew. %	Ges. SO_3 %	SO_3 frei %	Spez. Gew. %	Ges. SO_3 %	SO_3 frei %	Spez. Gew. %
81.63	0	1.8186	87.87	34	1.9405	94.11	68	1.9600
81.99	2	1.8270	88.24	36	1.9474	94.48	70	1.9564
82.36	4	1.8360	88.60	38	1.9534	94.85	72	1.9502
82.73	6	1.8425	88.97	40	1.9584	95.21	74	1.9442
83.09	8	1.8498	89.33	42	1.9612	95.58	76	1.9379
83.46	10	1.8565	89.70	44	1.9643	95.95	78	1.9315
83.82	12	1.8627	90.07	46	1.9672	96.32	80	1.9251
84.20	14	1.8692	90.44	48	1.9702	96.69	82	1.9183
84.56	16	1.8756	90.81	50	1.9733	97.05	84	1.9115
84.92	18	1.8830	91.18	52	1.9749	97.42	86	1.9046
85.30	20	1.8919	91.55	54	1.9760	97.78	88	1.8980
85.66	22	1.9020	91.91	56	1.9772	98.16	90	1.8888
86.03	24	1.9092	92.28	58	1.9754	98.53	92	1.8800
86.40	26	1.9158	92.65	60	1.9738	98.90	94	1.8712
86.76	28	1.9220	93.02	62	1.9709	99.26	96	1.8605
87.14	30	1.9280	93.38	64	1.9672	99.63	98	1.8488
87.50	32	1.9338	93.75	66	1.9636	100.00	100	1.8370

Tabelle zur Auffindung des Gehaltes des Oleums an *freiem* SO_3 aus dem analytisch gefundenen Gehalt an *gesamtem* SO_3. Knietsch (*Ber.* **34**, (1901) 4115).

SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3	
Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei
81.63	0.0	84.3	14.5	87.0	29.2	89.7	43.9	92.4	58.6	95.1	73.3	97.8	88.0
81.7	0.4	84.4	15.1	87.1	29.8	89.8	44.5	92.5	59.2	95.2	73.9	97.9	88.6
81.8	0.9	84.5	15.6	87.2	30.3	89.9	45.0	92.6	59.7	95.3	74.4	98.0	89.1
81.9	1.5	84.6	16.2	87.3	30.9	90.0	45.6	92.7	60.3	95.4	75.0	98.1	89.7
82.0	2.0	84.7	16.7	87.4	31.4	90.1	46.1	92.8	60.8	95.5	75.5	98.2	90.2
82.1	2.6	84.8	17.2	87.5	31.9	90.2	46.6	92.9	61.3	95.6	76.1	98.3	90.7
82.2	3.1	84.9	17.8	87.6	32.5	90.3	47.2	93.0	61.9	95.7	76.6	98.4	91.3
82.3	3.6	85.0	18.3	87.7	33.0	90.4	47.7	93.1	62.4	95.8	77.1	98.5	91.8
82.4	4.2	85.1	18.9	87.8	33.6	90.5	48.3	93.2	63.0	95.9	77.7	98.6	92.4
82.5	4.7	85.2	19.4	87.9	34.1	90.6	48.8	93.3	63.5	96.0	78.3	98.7	92.9
82.6	5.3	85.3	20.0	88.0	34.7	90.7	49.4	93.4	64.1	96.1	78.8	98.8	93.5
82.7	5.8	85.4	20.5	88.1	35.2	90.8	49.9	93.5	64.6	96.2	79.3	98.9	94.0
82.8	6.4	85.5	21.0	88.2	35.8	90.9	50.5	93.6	65.2	96.3	79.9	99.0	94.6
82.9	6.9	85.6	21.6	88.3	36.3	91.0	51.0	93.7	65.7	96.4	80.4	99.1	95.1
83.0	7.5	85.7	22.2	88.4	36.8	91.1	51.6	93.8	66.2	96.5	81.0	99.2	95.6
83.1	8.0	85.8	22.7	88.5	37.4	91.2	52.1	93.9	66.8	96.6	81.5	99.3	96.2
83.2	8.5	85.9	23.2	88.6	37.9	91.3	52.6	94.0	67.3	96.7	82.0	98.4	96.7
83.3	9.1	86.0	23.8	88.7	38.5	91.4	53.2	94.1	67.9	96.8	82.6	99.5	97.3
83.4	9.6	86.1	24.3	88.8	39.0	91.5	53.7	94.2	68.4	96.9	83.1	99.6	97.8
83.5	10.2	86.2	24.9	88.9	39.6	91.6	54.3	94.3	69.0	97.0	83.7	99.7	98.4
83.6	10.7	86.3	25.4	89.0	40.1	91.7	54.8	94.4	69.5	97.1	84.2	99.8	98.9
83.7	11.3	86.4	26.0	89.1	40.6	91.8	55.4	94.5	70.1	97.2	84.8	99.9	99.5
83.8	11.8	86.5	26.5	89.2	41.2	91.9	55.9	94.6	70.6	97.3	85.3		
83.9	12.3	86.6	27.0	89.3	41.7	92.0	56.4	94.7	71.2	97.4	85.8		
84.0	12.9	86.7	27.6	89.4	42.3	92.1	57.0	94.8	71.7	97.5	86.4		
84.1	13.4	86.8	28.1	89.5	42.8	92.2	57.5	94.9	72.2	97.6	86.9		
84.2	14.0	86.9	28.7	89.6	43.4	92.3	58.1	95.0	72.8	97.7	87.5		

2. *Gefrier- und Schmelzpunkte.* — Gefriert schon etwas über 0° unter Zusammenziehung zu wasserhellen Kristalltafeln. — Wenn es sehr reich ist an SO_3, so scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temp, eine kristallinische M. von $H_2S_2O_7$ aus; sehr schwach rauchendes Oleum gibt mit Leichtigkeit bei etwa 6° Kristalle von H_2SO_4. Stärkeres gefriert nicht leicht und bei einer Zus. von etwa 29% SO_3 und 71% H_2SO_4 bleibt es bei −20° noch flüssig. Marignac.

Schmelzpunkte des Oleums von 0 bis 100 % SO_3 nach Knietsch (*Ber.* **34**, (1901) 4100):

SO_3 frei %	Schmp.	SO_3 frei %	Schmp.
0	+10.0°	55	+18.4°
5	+ 3.5	60	+ 0.7
10	− 4.8	65	+ 0.8
15	−11.2	70	+ 9.0
20	−11.0	75	+17.2
25	− 0.6	80	+22.0
30	+15.2	85	+33.0 (27°)
35	+26.0	90	+34.0 (27.7°)
40	+33.8	95	+36.0 (26°)
45	+34.8	100	+40.0 (17.7°)
50	+28.5		

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Schmpp. des frisch hergestellten, noch nicht polymerisierten Oleums.

3. *Dampfdrucke.* — Der Dampfdruck, gemessen mittels Manometer, in einem eisernen App., der 3/4 Vol. Oleum und 1/4 Vol. Luft enthält, beträgt nach Knietsch (*Ber.* **34**, (1901) 4112):

Temp.	Druck von Oleum 30 % Atm.	Druck von Oleum 40 % Atm.	Druck von Oleum 50 % Atm.	Druck von Oleum 60 % Atm.	Druck von Oleum 70 % Atm.	Druck von Oleum 80 % Atm.	Druck von Oleum 100% Atm.
35°	—	—	—	—	—	0.150	0.400
40	—	0.075	—	0.225	0.375	0.500	0.650
45	0.050	0.125	—	0.350	0.575	0.650	0.875
50	0.100	0.175	0.350	0.525	0.775	0.875	1.200
55	0.140	0.225	0.450	0.675	1.025	1.200	1.600
60	0.200	0.275	0.550	0.825	1.400	1.500	1.850
65	0.225	0.350	0.700	1.025	1.650	1.900	2.250
70	0.275	0.400	0.825	1.275	2.050	2.300	2.725
75	0.340	0.475	1.000	1.570	2.525	2.800	3.300
80	0.400	0.575	1.150	1.850	3.100	3.500	4.000
85	0.450	0.675	1.400	2.150	3.700	4.175	4.900
90	0.530	0.825	1.700	2.575	4.400	5.050	5.900
95	0.625	0.950	2.050	3.150	5.200	6.000	—
100	0.730	1.100	2.400	3.700	6.000	—	—

4. *Siedepunkte.* — Bei 759 mm Druck nach Knietsch (*Ber.* **34**, (1901) 4110):

Gesamt-SO_3 %	SO_3 frei %	Sdp.
82.3	3.64	212
83.4	9.63	170
86.45	26.23	125
89.5	42.84	92
93.24	63.20	60
99.5	97.2	43

Nach Bussy beginnt das Oleum bei 40 bis 50° zu kochen.

5. *Spezifische Wärme.* — Nach KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4103):

Gesamt SO_3 %	SO_3 frei %	Spez. Wärme	Gesamt SO_3 %	SO_3 frei %	Spez. Wärme
76.8	—	0.3691*	91	51.00	0.370
78.4	—	0.3574*	92	56.45	0.400
80	—	0.350	93	61.89	0.425
80.0	—	0.3574*	93.3	63.5	0.4325*
81.5	—	0.3478*	94	67.34	0.455
82	2.0	0.345	94.64	70.6	0.4730*
83.46	10.0	0.3417*	95	72.78	0.495
84	12.89	0.340	96	78.23	0.535
85.48	20.95	0.3391*	96.52	81.0	0.5598*
86	23.78	0.340	97	83.67	0.590
87.13	29.74	0.3392*	97.99	88.6	0.6526*
88	34.67	0.350	98	89.12	0.650
88.75	38.75	0.3498*	99	94.56	0.710
90	45.56	0.360	99.8	98.9	0.7413*
90.1	46.1	0.3599*	100	100.0	0.770
90.73	49.4	0.3660*			

Die mit * bezeichneten Zahlen sind beobachtete Werte, die anderen sind graphisch hieraus ermittelt.

6. *Lösungswärme.* — Nach KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4106) aus den beobachteten Werten graphisch ermittelt:

Gesamt-SO_3 %	SO_3 frei %	Kal.	Lösungswärme des festen Oleums Kal.	Gesamt-SO_3 %	SO_3 frei %	Kal.	Lösungswärme des festen Oleums Kal.
82	2.0	199	—	92	56.4	344	322
83	7.5	210	—	93	61.9	363	340
84	12.9	223.5	—	94	67.3	381	360
85	18.3	237.5	—	95	72.8	401	380
86	23.8	250	—	96	78.3	421	402
87	29.2	265	—	97	83.7	442	423
88	34.7	278	—	98	89.1	465	442
89	40.1	292	—	99	94.6	490	463
90	45.6	308	286	100	100.0	515	486
91	51.0	325	304				

7. *Elektrischer Widerstand.* — Bei 25° nach KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4109):

Gesamt-SO_3 %	SO_3 frei %	Ohm	Gesamt-SO_3 %	SO_3 frei %	Ohm
81.695	0.34	6.15	90.5	45.0	23.4
81.74	0.5	5.35	90.8	50.0	53.0
82.4	4.0	2.43	91.6	54.0	88.0
83.44	9.8	2.20	92.7	60.3	220
84.2	14.0	2.15 } Minimum	93.4	64.0	287
84.7	16.7	2.15 }	94.4	69.6	759
85.2	19.4	2.23	95.4	75.0	1265
86.3	25.5	2.95	96.35	80.0	4000 bei 27°
87.05	29.5	4.05	96.87	83.0	6650 „ 32°
88.3	36.3	6.65	98.16	90.0	61850 „ 36°
89.0	40.2	15.2			

8. *Kapillare Steighöhen und Ausflussgeschwindigkeit.* — Nach Knietsch (*Ber.* **34**, (1901) 4114):

Kapillarität bei 22°					Ausflußgeschwindigkeit bei 23°	
H_2SO_4 %	Gesamt-SO_3 %	SO_3 frei %	umger. auf H_2O = 100	gefunden in mm	gefunden in Sekunden	berechnet auf H_2O = 100
100.3	81.8	0.9	38.23	32.5	110.0	145.7
100.9	82.4	4.2	38.23	32.5	111.0	147.0
101.9	83.2	8.5	37.64	32	111.5	147.7
103.4	84.4	15.1	37.64	32	114.0	151.0
104.4	85.2	19.4	36.47	31	117.5	155.6
106.8	87.2	30.3	36.47	31	126.0	166.9
108.8	88.8	39.0	35.29	30	130.0	170.8
111.2	90.8	49.9	35.29	30	150.0	198.7
113.2	92.4	58.6	32.94	28	145.0	192.0
115.6	94.4	69.5	29.41	25	109.5	145.0
118.1	96.4	80.4	25.88	22	95.0	125.8
120.1	98.0	89.1	24.70	21	83.0	109.9
122.5	99.8	98.9	23.52	20	76.0	100.7

III. *Chemisches Verhalten.* — Raucht an der Luft. — Beim Erhitzen destilliert SO_3 solange ab, bis die Konz. von $98^1/_3$ % H_2SO_4 erreicht ist, worauf diese Säure von Anfang an bis zu Ende in gleicher Konzentration und konstant bei ca. 330° wie ein einheitlicher Körper überdestilliert. Knietsch (*Ber.* **34**, (1901) 4088). — Wird auch durch Mischen mit wenig W. unter Wärmeentwicklung (s. Lösungswärme) in H_2SO_4 verwandelt. —

Die aus Anhydrid stammende rauchende Schwefelsäure ist rein, insbesondere arsenfrei; die auf andere Weise gewonnene ist oft mit SO_2, Se, Erden, Fe, Na_2SO_4 und organischen Stoffen verunreinigt. Die durch Beschicken der Vorlagen mit englischem Vitriolöl dargestellte enthält dieselben Verunreinigungen wie dieses. —

Von den verschiedenen Eisensorten wird Gußeisen am wenigsten angegriffen (s. a. Darst. a). Die Abnahme pro Quadratmeter und Stunde in Grammen nach 72-stündiger Einw. der Säure auf Gußeisen (3.55% Gesamt-Kohlenstoff, 2.787% Graphit), Flußeisen (0.115% Kohlenstoff) und Schweißeisen (0.076% Kohlenstoff) beträgt nach Knietsch (*Ber.* **34**, (1901) 4110):

Gesamt-SO_3 %	SO_3 frei %	Gußeisen	Flußeisen	Schweißeisen
81.8	0.91	0.201	0.393	0.323
82.02	2.00	0.190	0.285	0.514
82.28	3.64	0.132	0.441	0.687
82.54	4.73	0.154	0.956	1.075
82.80	7.45	0.151	0.566	1.321
83.50	10.17	0.079	0.758	1.540
84.20	12.89	0.270	1.024	0.892
84.62	16.16	0.271	1.400	0.758
85.05	18.34	0.076	1.988	1.530
86.00	23.78	0.070	0.245	0.471
88.24	34.67	0.043	0.033	0.053
90.07	45.56	0.040	0.018	0.019

Das Lösungsvermögen für Pt ist bedeutend größer als das der gewöhnlichen H_2SO_4. Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1082; *Polyt. J.* **233**, (1879) 144). — Jod löst sich schon in der Kälte mit brauner Farbe.

WEBER (*J. prakt. Chem.* [2] **25**, (1882) 224; *J. B.* **1882**, 229). — Reagiert mit $SeCl_4$ nach $H_2S_2O_7 + SeCl_4 = SO_3SeCl_4 + H_2SO_4$. CLAUSNITZER (*Ber.* **11**, (1878) 2007; *J. B.* **1878**, 207). — Gibt mit As_2O_3 und Sb_2O_3 eine Lsg., aus der sich $As_2(SO_4)_3$, SO_3, bzw. $Sb_2(SO_4)_3$,SO_3 abscheidet. SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* **4**, (1871) 109). — $B(OH)_3$ löst sich und bildet Kristalle von $2(HBOSO_4)$,SO_3. SCHULTZ-SELLACK. — $C_6H_6Cl_2$ löst sich in rauchender Schwefelsäure mit rotvioletter Färbung, die in dem Augenblick verschwindet, wo $H_2S_2O_7$ durch Zusatz von W. in H_2SO_4 übergeführt ist. BARRAL (*Bull. Soc.* (*Paris*) **17**, (1897) 744; *J. B.* **1897**, 519). —

C. *Pyrosulfate; Dischwefelsaure Salze; Doppelschwefelsäuresalze; wasserfreie saure schwefelsaure Salze.* — Es existieren zwei Reihen von Salzen: neutrale Salze, $R_2S_2O_7$, und saure Salze, RHS_2O_7.

1. *Darstellung.* — a) Man erhält die Alkalisalze durch Schmelzen der Alkalibisulfate bei schwacher Glühhitze bis zum ruhigen Fließen. BERZELIUS; schon unterhalb 300° beginnt die Zers. und wird noch unterhalb 400° vollendet; C. SCHULTZ. — BAUM (*D. R.-P.* 40696; *Ber.* **20**, (1887) 752) erhitzt die sauren Sulfate in luftverdünnten gußeisernen Gefäßen auf 260 bis 320°; unter Atmosphärendruck tritt die Umsetzung erst bei Braunglühhitze ein. — Diese Methode versagt bei Ba und Mg, deren Pyrosulfate speziell nach b) erhalten werden. — b) Durch Erhitzen der Sulfate mit Chlorsulfonsäure nach: $BaSO_4 + SO_3HCl = BaS_2O_7 + HCl$. H. SCHULZE (*Ber.* **17**, (1884) 2705; *J. B.* **1884**, 843); SCHIFF (*Ann.* **126**, (1861) 168). — c) Durch Erhitzen von trockenem neutralen Sulfat mit SO_3 im zugeschmolzenen Rohr. C. SCHULTZ-SELLACK. — Bei gewöhnlicher Temp. wirkt SO_3 nicht auf das normale Sulfat. H. ROSE; SCHULTZ-SELLACK. — Beim Zusammenbringen fein geriebener Sulfate mit SO_3 findet die Vereinigung auch bei gewöhnlicher Temp. statt. Die Sulfate von K, Ag, Tl, NH_4 bilden auf diese Weise sehr leicht Pyrosulfat; Na_2SO_4 höchstens bis 85 %; die Pyrosulfate von Ba, Sr, Ca, Mg lassen sich gleichfalls rein darstellen, aber bedeutend schwerer; aus $PbSO_4$ und $ZnSO_4$ entsteht nur in sehr geringem Maße Pyrosulfat; Co, Ni, Mn scheinen gleichfalls imstande zu sein, Pyrosulfate zu bilden. SCHULZE (*Ber.* **17**, (1884) 2705). — d) Sämtliche Salze (zum Teil jedoch gemischt mit übersaurem oder saurem Sulfat) entstehen durch Lösen von neutralem Sulfat in warmer rauchender Schwefelsäure und Kristallisation beim Erkalten oder (das Baryumsalz) beim Erwärmen auf 150°. C. SCHULTZ. — Nach JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* **70**, (1839) 312) erhält man $K_2S_2O_7$ auch durch Lösen des neutralen Sulfates in überschüssiger mäßig verd. H_2SO_4 und Abdampfen, bis beim Erkalten die Fl. fast zur festen Masse erstarrt; C. SCHULTZ erhielt auf diese Weise nur $KHSO_4$. — FeS_2O_7 scheidet sich als weißes Pulver aus der Mischung von 9 Vol. konz. H_2SO_4 und 1 Vol. gesättigter wss. $FeSO_4$-Lsg. beim Erkalten ab. BOLAS (*Ann.* **172**, (1874) 106; *J. B.* **1874**, 267). — e) Das saure Pyrosulfat KHS_2O_7 wird erhalten beim Abkühlen einer Lsg. von $K_2S_2O_7$ in warmer, stark rauchender Schwefelsäure. SCHULTZ-SELLACK.

2. *Eigenschaften.* — Die Pyrosulfate sind in der Hitze sehr beständig; die Alkalisalze ertragen gelinde Glühhitze und zersetzen sich erst bei Rotglut, auch das Baryumsalz erst oberhalb 400°, in SO_3 und neutrales Sulfat; KHS_2O_7 zersetzt sich bei gewöhnlicher Temp. im Luftstrom nicht und raucht nicht an der Luft. Durch wenig W. werden die Alkalisalze nicht leicht verändert; das Cäsiumsalz, BUNSEN u. KIRCHHOFF, und das Kaliumsalz, JACQUELAIN, kristallisieren aus einer zum Lösen in der Hitze gerade ausreichenden Menge W. beim Erkalten unverändert; $K_2S_2O_7$ wandelt sich jedoch an der Luft und selbst in Berührung mit H_2SO_4, die wenig W. enthält, allmählich in $KHSO_4$ um. JACQUELAIN. C. SCHULTZ erhielt aus wss. Lsg. immer nur letzteres. Die Salze der anderen Metalle werden leicht durch W. zersetzt, durch viel W. auch die Alkalisalze. — Die Zerlegung von $K_2S_2O_7$ durch W. in $KHSO_4$ findet unter Wärmeentw. statt. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 208; *Ber.* **16**, (1883) 381). —

Beim Erhitzen mit KSH in alkoholischer Lsg. findet Rk. statt nach $K_2S_2O_7 + 2KSH = K_2SO_4 + K_2S_2O_3 + H_2S$. DRECHSEL (*Z. anal. Chem.* **1872**, 312; *J. B.* **1872**, 180).

H. Schwefelsäure. H_2SO_4.

BINEAU. *Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 337; **26**, (1849) 124; *Ann.* **72**, (1849) 227; *J. B.* **1849**, 249. —

BERTHELOT, *Compt. rend.* **78**, (1874) 716; *Ber.* **7**, (1874) 482; *C.-B.* **1874**, 284; *J. B.* **1874**, 82; *Compt. rend.* **78**, (1874) 1173; *Monit sci.* [3] **4**, (1874) 586; *Polyt. J.* **213**, (1874) 239; *Pharm. J. Trans.* [3] **5**, (1874) 202; *C.-B.* **1874**, 347; *J. B.* **1874**, 86; *Anné pour l'an publié par le Bureau des Longitudes* **395**; *J. B.* **1877**, 133; *Compt. rend.* **84**, (1877) 676; **86**, (1878) 20, 71, 277; **90**, (1880) 269, 331; **106**, (1888) 773 und 925; *Ber.* **22**, (1889) R. 318; *Compt. rend.* **112**, (1891) 1481; *Compt. rend.* **125**, (1897) 743; *J. B.* **1897**, 517; *C.-B.* **1898**, 1, 86; *Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 64; [7] **14**, (1898) 176 und 206; *J. B.* **1898**, 403; *C.-B.* **1898**, 2, 171. —

MENDELEJEFF. *Prot. russ. phys. chem. Ges.* **1884**, 1, 455; *Ber.* **17**, (1884) 2536 und R. 302; *J. B.* **1884**, 76; *Ber.* **19**, (1886) 379; *J. B.* **1886**, 218; *Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 273; *J. B.* **1887**, 73. —

KOHLRAUSCH. *Pogg. Ann.* **138**, (1869) 280 und 370; **159**, (1876) 257; *J. B.* **1876**, 116; *Ann.* (*Wied.*) Ergänzungsband 8, (1878) 4; *Ber.* **11**, (1878) 981; *Ann.* (*Wied.*) **17**, (1882) 69 und 82; *J. B.* **1882**, 152; *Ann.* (*Wied.*) **26**, (1885) 204; **53**, (1894) 14 und 39; **56**, (1895) 198. —

LUNGE. *Ber.* **7**, (1874) 595; *Compt. rend.* **78**, (1874) 940; *Ber.* **11**, (1878) 373; **14**, (1881) 2649; **16**, (1883) 953 und 1672; *Chem. Ind.* **1883**, 37 und 128; *Engl. Pat.* **96**, (1883); *Ber.* **17**, (1884) R. 89; *J. Soc. Chem. Ind.* **4**, (1885) 447; *Ber.* **18**, (1885) 1391; **19**, (1886) 111; *Polyt. J.* **261**, (1886) 131; *J. B.* **1886**, 2050; *Z. angew. Chem.* (**1890**) 129; *J. B.* **1890**, 473; *Z. angew. Chem.* **1892**, 663; *C.-B.* **1893**, 1, 177. —

PICKERING. *J. Chem. Soc.* (*London*) **55**, (1889) 323; *Ber.* **22**, (1889) R. 642; *J. B.* **1889**, 238); *J. Chem. Soc.* (*London*) **57**, (1890) 154 und 331; *Ber.* **23**, (1890) R. 376; *Chem. N.* **60**, (1889) 46 und 64; *Z. physik. Chem.* **7**, (1891) 378; *Ber.* **25**, (1892) 1099 und 1314; *Chem. N.* **65**, (1892) 14; *C.-B.* **1892**, 1, 270; *J. Chem. Soc.* (*London*) **63**, (1893) 99; *Chem. N.* **66**, (1893) 277; *C.-B.* **1893**, 1, 4. —

PICTET. *Compt. rend.* **115**, (1892) 816; *J. B.* **1892**, 96; *Compt. rend.* **119**, (1894) 642; *C.-B.* **1894**, 2, 961. —

BIRON. *J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 171 und 517; *C.-B.* **1899**, 1, 1202; **1899**, 2, 467; *J. B.* **1899**, 429 und 431. —

Sulfate: GAY-LUSSAC. *Mém. d'Arcueil* **1**, 215; *N. Gehl.* **4**, 465; *Gilb.* **27**, 86; *Ann. Chim. Phys.* **63**, (1836) 431; *Ann.* **22**, 305; *J. prakt. Chem.* **11**, 65. —

GRAHAM. *Phil. Mag. J.* **6**, 329; *Ann.* **29**, (1839) 27. —

BERTHELOT. *Compt. rend.* **77**, (1873) 27; *J. B.* **1873**, 77; *C.-B.* **1873**, 603; *Compt. rend.* **81**, (1875) 844; *J. B.* **1875**, 72; *Année pour l'an publié par le Bureau des Longitudes* 395; *J. B.* **1877**, 133: *Ann. Chim. Phys.* [5] **27**, (1882) 89; *J. B.* **1882**, 157; *Compt. rend.* **96**, (1883) 2981; *Ber.* **16**, (1883) 566. —

THOMSON. *Ber.* **5**, (1872) 170; *J. B.* **1872**, 95; *Ber.* **7**, (1874) 31; *J. B.* **1874**, 118; *Ber.* **11**, (1878) 1022; *J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 1. —

SCHUMANN. *Ann.* **187**, (1877) 286; *J. B.* **1877**, 203. —

HENSGEN. *Ber.* **9**, (1876) 1671; **11**, (1878) 1775; **16**, (1883) 2660; **20**, (1887) 259. —

Polysulfate: C. SCHULTZ. —

WEBER. *Ber.* **17**, (1884) 2503. —

I. *Geschichte.* — Die Schwefelsäure war vielleicht schon den Arabern bekannt. PSEUDO-GEBER (14. Jahrhundert) hat sie ohne Zweifel unter den Händen gehabt, denn er bemerkt besonders, daß aus Alaun durch starkes Erhitzen ein Spiritus abdestilliert, welcher im hohen Grade auflösende Kraft besitzt. Aus den Werken des BASILIUS VALENTINUS (Ende des 15. Jahrh.) ersieht man, daß ihm und wahrscheinlich auch seinen Vorgängern die Darstellung von Schwefelsäure bekannt gewesen ist (Dest. von Eisenvitriol, der mit Kieselsteinen gemengt ist; aus Schwefel, der nach Zusatz von Salpeter entzündet wird). Die konz. Säure nannte er Sulphur philosophorum, die verd. Mercurius philosophorum. — Vielfach wurde das eigentliche Verbrennungsprod. des Schwefels, SO_2, in wss. Lsg. mit Schwefelsäure verwechselt. — LIBAVIUS (16. Jahrh.) machte sich um vereinfachte Herstellung der Schwefelsäure verdient und bewies, daß die auf verschiedenem Wege aus Alaun, Eisen-

vitriol, sowie S und Salpeter erzeugte Säure eine und dieselbe Substanz ist. — Seit 1720 kam zuerst in England ihre Darstellung durch Verbrennen des Schwefels in Gebrauch, woher der Name englische Schwefelsäure stammt. Die beim Erhitzen des rauchenden Vitriolöls übergehende weiße Materie, die man schon lange als *Eisöl* oder *Oleum glaciale Vitrioli* kannte, hielten DOLLFUSS (*Crell Ann.* **1785**, 1, 438) und FOURCROY (*Crell Ann.* **1791**, 1, 363) für eine mit SO_2 verbundene konz., WINTERL für eine mit überschüssigem O verbundene, F. C. VOGEL für eine sehr entwässerte, mit einem unwägbaren begeistigenden Prinzip verbundene Schwefelsäure; allein gerade VOGEL's Versuche, so wie DÖBEREINER's (*Schw.* **13**, 476), C. G. GMELIN's (*Schw.* **27**, 439), URE's (*Quart. J. of Sc.* **19**, 62) und BUSSY's (*J. Pharm.* **10**, 368) bestätigten die schon von SCHEELE (*Opusc.* 2, 284) und GUYTON-MORVEAU (in seinen *Grundsätzen über die sauren Salze* **1**, 179) vorgetragene Ansicht, daß dieses Eisöl als wasserfreie Schwefelsäure zu betrachten sei. — Die Gewichtszusammensetzung der Schwefelsäure erforschten hauptsächlich RICHTER, KLAPROTH, BUCHOLZ u. BERZELIUS.

II. *Vorkommen.* 1. *In freiem Zustande.* a) In Quellen und Gewässern. — Findet sich als wss. H_2SO_4 in vulkanischen Quellen, z. B. in einer Quelle am Poramo de Ruiz 0.255 % H_2SO_4, LEWY, in Quellen auf dem Porjäer Rudösberge in den Karpathen und in dem Tropfwasser der in der Nähe befindlichen Rudöshöhle, FLEISCHER (*Ber.* 9, (1876) 995), in Quellen des östlichen Texas 5.29 g H_2SO_4 pro Liter, MALLET (*Ber.* 5, (1872) 817), und in durch solche Quellen gespeisten Gewässern, z. B. im Rio-Vinagre am Puracé, BOUSSINGAULT. Nicht weit vom Golfe von Mexiko befinden sich an verschiedenen Orten kleine stehende Gewässer, die freie H_2SO_4 enthalten. MALLET (*Chem. N.* **26**, (1872) 147; *J. B.* **1872**, 178). — POLLACCI (*Gaz. chim.* **1875**, 237; *Ber.* 8, (1875) 1198; *J. B.* **1875**, 157) beobachtete in den Erdspalten von San Filippo in Toskana, ferner in den Badesälen von Aix in Savoyen freie H_2SO_4. — b) In den Speicheldrüsen einiger Mollusken, insbesondere (2.47 % H_2SO_4) von Dolium galea, BÖDEKER und TROSCHEL (*Berl. Akad. Ber.* **1854**, 486; *J. B.* **1854**, 689); DE LUCA u. PANCERI (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] 9, (1867) 400; *J. B.* **1867**, 820); MALY (*Sitzungsber. der Kgl. Akad. d. Wissensch. Wien*, Bd. **81**, 1; *Ber.* **13**, (1880) 1033). — c) Im Wein s. GIBERTINI (*Gaz. chim.* **13**, (1883) 539; *J. B.* **1883**, 1408); KAYSER (*Repert. d. analyt. Chem.* **1882**, [5] 65; [6] 81; *Ber.* **15**, (1882) 1094); im Essig s. HILGER (*Ber.* 22, (1889) R. 352). — d) In der Luft; z. B. befindet sich in der Luft von Manchester in 1 Million cbm durchschnittlich 3772 g H_2SO_4. SMITH (*Proc. R. S.* **26**, (1877) 512). —

2. *In gebundenem Zustande.* — In Form der Sulfate von NH_4, K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, U, Co, Zn, Pb, Fe, Cu (vgl. bei den einzelnen Metallen) im anorganischen und organischen Reiche sehr verbreitet. — Vork. im Harn und in den Fäces s. HAWK u. CHAMBERLAIN (*Americ. J. of Physiol.* **10**, (1904) 269; *C.-B.* **1904**, 2, 137); in der Kuhmilch s. MUSSO (*Ber.* **11**, (1878) 154); in Molkenprodukten s. GRIMALDI (*Staz. sperim. agrar. ital.* **35**, (1902) 706; *C.-B.* **1903**, 1, 102); PAPI (*Staz. sperim. agrar. ital.* **34**, (1902) 929; *C.-B.* **1903**, 1, 102). —

III. *Bildung.* 1. *Aus Schwefel.* — a) Durch Oxydation von S an feuchter Luft; siehe Schwefel, S. 377. — b) In geringer Menge beim Erhitzen von S mit W. auf 200° im geschmolzenen Rohr, beim Einleiten von Schwefeldämpfen in Wasser; beim Verbrennen von S bei Ggw. einer hinreichenden Menge nascenten Wassers (z. B. im Kohlengas). YOUNG (*Z. anal. Chem.* **1**, (1876) 143; *J. B.* **1876**, 970). — c) Wenn ein mäßig starker elektrischer Strom durch destilliertes W. geht, während die Platinelektroden mit Schwefelstückchen in Berührung sind, bildet sich am + Pol H_2SO_4 am — Pol H_2S. Bei nicht unmittelbarer Berührung mit dem S entstehen nur Sauerstoff und Wasserstoff. BECQUEREL (*Compt. rend.* **56**, (1863) 237; *J. B.* **1863**, 116). — d) Durch wss. Cl, HClO, HNO_3, Salpetersalzsäure, durch ein Gemisch aus HNO_3 und $KClO_3$, durch verschiedene Metallsalze. S scheidet, mit Bleidraht umwickelt, aus wss. $Pb(NO_3)_2$ Blei in Kristallen, mit Kupferdraht umwickelt aus $Cu(NO_3)_2$ oder $CuSO_4$ CuS ab, WICKE (*Ann.* **82**, (1852) 146; *J. B.* **1852**, 339); er fällt beim Kochen mit den Lsgg. von Bleizucker, Cuprisalzen, $AgNO_3$ Schwefelmetalle aus; letztere wird schon in der Kälte gefällt. PARKMANN (*Sill. Am. J.* [2] **33**, (1861) 328; *J. B.* **1861**, 126).

2. *Aus SO_2.* — a) Das feuchte gasförmige SO_2, ebenso die wss. Säure werden durch Licht, Wärme, Elektrizität in Schwefelsäure und Schwefel zersetzt (vgl. SO_2, S. 453 und 457). — b) Die wss. Säure oxydiert sich langsam an der Luft. Ein Gemenge von 2 Vol. SO_2 und 1 Vol. O, welches trocken unverändert bleibt, verdichtet sich bei Ggw. von W. allmählich, in Berührung mit glühendem Platin sehr schnell, zu H_2SO_4. PHILLIPS. Leitet

man das feuchte Gemenge von SO_2 und O oder Luft durch eine schwach glühende Röhre, welche Platinschwamm oder Platindraht hält, so verdichtet sich fast sämtliches SO_2 zu H_2SO_4. PHILLIPS; MAGNUS. Lufttrockenes Platinmohr verwandelt das Gemenge in rauchendes Vitriolöl. DÖBEREINER (*Pogg.* 24, (1834) 609). — Beim Ueberleiten durch eine dunkelglühende, Glasstücke enthaltende Röhre bildet sich wenig, durch eine leere Röhre noch weniger Schwefelsäure. MAGNUS (*Pogg.* 24, (1834) 610). SO_2, Luft und Wasserdampf über dunkelrotglühenden thonigen Sand geleitet, bilden etwas H_2SO_4. BLONDEAU (*Compt. rend.* 29, (1849) 405; *J. B.* **1849**, 641); vgl. S. 470. Beim Durchleiten durch ein leeres glühendes Porzellanrohr bildete sich keine Schwefelsäure. MAHLA. — Siehe auch HOUZÉ (*Chem. Ztg.* **1880**, 141; *Chem. Ind.* **1880**, 138; *J. B.* **1880**, 1288). — c) Ist SO_2 mit O oder Luft, NO und Wasserdampf gemengt, so entsteht H_2SO_4. Vgl. unter IV, S. 496. — d) Ebenso durch H_2O_2, J, Br, Cl, HClO, HNO_3, durch mehrere Metallsalze, wie $MnSO_4$, $Hg(NO_3)_2$, Merkurisalze, $AuCl_3$ usw. (Vgl. bei den einzelnen Verbindungen.)

3. *Aus Polythionsäuren.* — Aus Dithionsäure durch Erhitzen für sich oder mit den unter 2 d) angeführten oxydierenden Agentien. Aus Trithionsäure beim Erhitzen, aus dieser und aus Pentathion- und Trithionsäure durch Einw. von Br, Cl, HClO usw.; diese letzteren bilden auch aus den Salzen dieser Säuren freie H_2SO_4 neben Sulfaten.

4. *Aus Thiosulfaten.* — Cl, Br, HClO usw. geben mit Thiosulfaten freie H_2SO_4 neben Sulfaten. — Bei der Zers. von Thiosulfaten durch HCl oder H_2SO_4. VAUBEL (*Ber.* 22, (1889) 1686). Wird von VORTMANN (*Ber.* 22, (1889) 2307) bestritten.

5. *Aus H_2S und CS_2.* S. diese. — Durch Oxydation von Metallsulfiden durch den elektrischen Strom, SMITH (*Ber.* 22, (1889) 1019; **23**, (1890) 2276).

6. *Aus dem Leuchtgas.* — Nach E. v. MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 270) und BINDER (*Z. analyt. Chem.* **26**, (1887) 607) werden beim Abdampfen großer Flüssigkeitsmengen aus dem Leuchtgas nicht unbeträchtliche Mengen H_2SO_4 diesen Fll. zugeführt. — LIEBEN (*Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch., Wien; math.-naturw. Kl.* **13**, (1854) 292) nimmt an, daß beim Verbrennen von Steinkohlengas durch die Flammgase freie H_2SO_4 in die Atmosphäre, bzw. in die über Gasflammen in nicht verschlossenen Gefäßen erwärmten Fll. gelangt. — Dies ist nach PŘIWOZNIK (*Ber.* 25, (1892) 2676) nicht der Fall; H_2SO_4 ist als $(NH_4)_2SO_4$ in den Verbrennungsprod. der Gase enthalten. Die B. von H_2SO_4 bei Anwendung von Platinschalen beruht darauf, daß der an der Oberfläche des Platins verdichtete O die sich bildende SO_2 bei Ggw. von Wasserdampf zu H_2SO_4 oxydiert. — Siehe auch COLLAN (*Ber.* 25, (1892) 621; *J. B.* **1892**, 558). — Bildet sich beim Verbrennen von pennsylvanischem Anthracit in sehr geringem Maße. CRENSHAW (*Chem. N.* 34, (1876) 190; *J. B.* **1876**, 1155).

7. *Im Organismus.* — Vgl. SMITH (*Pflügers Archiv* 55, (1893) 542; 57, (1894) 418; *C.-B.* **1894**, 1, 595; 2, 484); SALKOWSKI (*Virchow's Archiv* **137**, (1894) 381; *C.-B.* **1894**, 2, 528). —

IV. *Darstellung und physikalische Eigenschaften der konzentrierten Schwefelsäure, der Schwefelsäurehydrate und der wässrigen Schwefelsäure.* —

a) Konzentrierte Schwefelsäure, Vitriolöl, Vitriolsäure. —

α) Darstellung. A. *Aus SO_2.* I. *Bleikammerverfahren.* a) *Erzeugung von SO_2.* — Während dieses in früherer Zeit lediglich durch Verbrennen von Schwefel gewonnen wurde, fand M. PERRET (1837), daß der Schwefel in der Schwefelsäureindustrie durch Eisenkies (Schwefelkies, Pyrit, FeS_2) ersetzt werden kann. Auch Zinkblende ZnS, Kupferkies $CuFeS_2$, Bleiglanz PbS u. a. dienen als Ausgangsmaterial. Doch bilden ZnS und PbS Sulfate, die zur Zerlegung eine sehr hohe Temp. erfordern. — Eisenkies enthält fast immer Pb, Zn, Cu, As, Se, auch Tl, Ca, Fl. Die Verunreinigung der Kiese durch $CaCO_3$ bewirkt einen Verlust an S infolge B. von $CaSO_4$; As- und Se-Gehalt führen starke Verunreinigung der Säure herbei durch Verflüchtigung von As_2O_3 und Se; bei Anwesenheit von Fluoriden bildet sich HFl, der die Chamottesteine der Türme, auch etwas die Bleikammern angreift. — Die Kiese werden in den *Kiesröstöfen, Pyritöfen* im Luftstrome verbrannt, so daß SO_2 und etwas SO_3 entweichen und braunrote *Abbrände*, wesentlich aus Fe_2O_3 bestehend, zurückbleiben. Der schwefelreiche Eisenkies entwickelt so

viel Verbrennungswärme, daß er, einmal entzündet, ohne äußere Wärmezufuhr fast vollständig abröstet. Die die Röstöfen verlassenden Röstgase enthalten bei der Verbrennung von guten Kiesen 7 bis 9 Vol. % SO_2; von Zinkblende weniger, je nach der Beschaffenheit der Oefen; reiner Schwefel liefert ein 10 bis 11 %iges Röstgas; etwa 10 % des abgerösteten Schwefels findet sich als SO_3 in den Röstgasen. Außerdem sollen etwa 10 Vol. % O beigemengt sein für den Kammerprozeß. Die günstigste Zus. entspricht nach Gerstenhofer bei der Verbrennung von Schwefel 10.65 % SO_2 und 10.35 % O, bei der Verbrennung von Pyriten 8.8 % SO_2 und 9.6 % O. — S. a. SO_2, Darst., S. 440. —

b) *Bleikammerprozess.* — Die Röstgase werden zunächst durch Flugstaubkanäle geschickt, in welchen sie den Flugstaub und einen Teil As_2O_3 absetzen, und gelangen dann mit einer Temp. von 300° (bei Pyrit, mit niederer bei Zinkblende) in den *Gloverturm* und aus diesem in die *Bleikammern*, wo SO_2 durch den mitgeführten Luftsauerstoff unter Vermittlung von Stickoxyden und W. in H_2SO_4 von 50 bis 55° Bé, *Kammersäure*, umgewandelt wird. Die Abgase der Bleikammern passieren die *Gay-Lussactürme*, in denen durch herabrieselnde H_2SO_4 die HNO_2 als *Nitrose* wiedergewonnen wird. Nitrose und Kammersäure werden dem Gloverturm zugeführt zur Denitrierung der ersteren und Konzentrierung der Kammersäure, so daß die HNO_2 in die Kammern zurückkehrt, während die gesamte H_2SO_4 den Glover als 58 bis 62 grädige *Gloversäure* verläßt. Der Verlust an HNO_2 wird durch Aufgeben von HNO_3 auf den Glover, weniger gut durch Zersetzen von Salpeter mittels H_2SO_4 im Salpeterofen gedeckt. —

α) Apparatur. — Die *Bleikammern* sind große nur von Pb (antimonfreiem Weichblei) umschlossene Räume von 1000 bis 2000 cbm und mehr Inhalt. Sie werden aus Bleiplatten von mindestens 3 mm Stärke mittels Bleilot im Wasserstoff-Luftgebläse zusammengelötet. Die Bodenplatte mit umgebogenem Rande bildet eine flache Schale, zur Aufnahme der Kammersäure; sie wird auf Pfeiler gestellt, damit sie von unten frei zugänglich ist und durch die Außenluft kühl gehalten wird. Decke und Seitenwände werden an Holzgerüste befestigt und glockenförmig über der Bodenschale aufgehängt, so daß nachher die Kammersäure den Abschluß des Kammerraumes nach außen bildet. Man fabriziert mit 1 cbm Kammerraum in 24 Stunden 4 bis 6 kg Kammersäure, bei forciertem Betriebe mehr; die Kammern haben eine Lebensdauer von 15 bis 20 Jahren. Ein *System* enthält mindestens 2, häufig 3 oder 4, selten 6 einzelne Kammern; die Leistung des Systems, also auch der Herstellungspreis steigt mit der Anzahl der Kammern bei gleichem Gesamtvolumen. Die Kammern sind auf dem Kontinente überdacht, während sie in England unvorteilhafterweise im Freien stehen. Immer müssen sie rings frei zugänglich sein, schon der Kühlung wegen. Weite Bleirohre verbinden sie untereinander, sowie vorn mit dem Glover und hinten mit dem Gay-Lussac. In diese Rohre eingesetzte Glasfenster gestatten die Farbe der Innengase zu beobachten. Das erforderliche W. wird dampfförmig, besser als Wassernebel kalt durch die Decken der Kammern zugeführt, s. Sprengel (*Polyt. J.* 218. (1875) 328; *Chem. N.* 32, (1875) 150; *J. Pharm. Trans.* [3] 6, (1875) 324; *J. B.* **1875**, 1052). Rings an den Seitenwänden stecken Thermometer, innen sind Wandkästen angebracht, welche die an den Wänden verdichtete Kammersäure durch eine Oeffnung nach außen zu einem Aräometer führen, zur steten Beobachtung der Stärke der Säure. Die Bodensäure, Kammersäure, wird durch Heberrohre von Zeit zu Zeit in ein Reservoir von Pb abgelassen. (Ueber das Verhalten der H_2SO_4 gegen Blei, vgl. Lunge u. Schmid (*Z. angew. Chem.* **1892**, 642).

Zur Beförderung des Kammerprozesses haben Lunge und Rohrmann ihren *Plattenturm* konstruiert, einen mit Bleimantel versehenen Schamotteturm, mit regelmäßig geformten, horizontal angeordneten, gelochten Platten ausgesetzt, in welchem die Kammergase aufsteigen, während verd. Säure herabrieselt. Solche Plattentürme, zwischen zwei Kammern gestellt, leisten vermöge ihrer großen kondensierenden Oberfläche erheblich mehr als ein gleich großer, leerer Kammerraum, machen aber die Kammern selbst nicht entbehrlich, s. Gilchrist (*J. Soc. Chem. Ind.* 18, (1899) 459; *C.-B.* **1899**, 2, 232), und können den erforderlichen Zug beeinträchtigen. Ueber den ähnlich wirkenden, in der Konstruktion aber verschiedenen Röhrenturm s. Gilchrist. — Burgemeister und Hartmann bauen Kühlschächte in die Kammern ein, weite, oben und unten offene Bleicylinder, welche ebenfalls die kondensierende Oberfläche und damit die Leistung vermehren (eingesetzte Bleiplatten werden wegen mangelnder Kühlung bald zerfressen). — Th. Meyer (*C.-B.* **1900**, 2, 449) baut kreisförmige Kammern und läßt die Gase tangential ein- und in der Mitte austreten, *Tangentialkammersystem*, wodurch eine lebhaftere Mischung der Gase erzielt wird; außerdem setzt)er wassergekühlte Bleirohre in die Bleikammern ein. Siehe auch Glover (*D. R.-P.* 10834 (1880). de Borssieu u. Barbier (*Bull. Soc.* (*Paris*) **11**, (1894) 726; *J. B.* **1894**, 407; Gilchrist (*J. Americ. Chem. Soc.* 15, (1893) 624; **16**, (1893) 498; *C.-B.* **1894**, 1, 308; 2, 389); Benker

(*D. R.-P.* 3540 (1880); 91260 (1897)); BLAU (*D. R.-P.* 95083 (1897)); NIEDENFÜHR (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 31 u. 583; *C.-B.* **1896**, 1, 580); MÜHLHÄUSER (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 672; *C.-B.* **1902**, 2, 403); KESTNER (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, (1903) 333; *C.-B.* **1903**, 1, 1101); HART u. BAILEY (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, (1903) 473; *C.-B.* **1903**, 2, 197); PORTER (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, (1903) 476; *C.-B.* **1903**, 2, 157).

Der *Gay-Lussac-Turm* ist ein mit harten Koksstücken gefüllter Bleiturm, kreisrund, von 2 bis 3 m Durchmesser und 8 bis 20 m Höhe. In diesen treten die Gase aus der letzten Kammer unten ein und werden durch herabrieselnde H_2SO_4 von 59 bis 62° Bé. (Gloversäure) gewaschen. Die Bleidecke des Turmes ist in eine größere Anzahl Felder geteilt, z. B. 24, auf welche vermittels eines Verteilers, z. B. eines SEGNER'schen Drehkreuzes oder eines gezackten Blei- oder Chamottetellers, die H_2SO_4 gleichmäßig über die Füllung des Turmes verteilt wird. Die absorbierte HNO_2 bildet mit H_2SO_4 *Nitrosylschwefelsäure*, nach RASCHIG (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1281—1323) Nitrosulfosäure $O_2N—SO_2OH$ (s. Theorie des Bleikammerprozesses), welche sich in der überschüssigen H_2SO_4 zu *Nitrose* auflöst. Meist werden heute, bei dem hohen Werte der HNO_3, zwei Gay-Lussac's hintereinander geschaltet. Sie stehen immer, der leichteren Bedienung wegen, neben dem Glover. Siehe a. KUHNHEIM (*Polyt. J.* **210**, (1873) 155; *J. B.* **1873**, 1014); KIENLEN (*Monit. sc.* [4] **9**, (1895) I, 321; *C.-B.* **1895**, 2, 260).

In den *Gloverturm* treten die etwa 300° heißen Röstgase unten ein und werden mit der vom GAY-LUSSAC kommenden Nitrose und gleichzeitig mit Kammersäure berieselt. Der Gloverturm ist ebenfalls ein Bleiturm, rund oder viereckig, die Innenwände von gut abgeschliffenen, ohne Mörtel zusammengefügten feuerfesten Chamottesteinen aufgebaut. Unten befindet sich ein horizontaler Chamotterost, darüber, das ganze Innere ausfüllend, gitterförmig gesetzte Chamottesteine; Koks und Blei sind nicht widerstandsfähig genug gegen heiße Gloversäure. Als Füllsteine eignen sich kurze hohle Zylinder, welche gegeneinander versetzt die herabfließende Säure genügend verteilen, ohne den aufsteigenden Gasen einen erheblichen Widerstand zu bieten. Siehe a. CULLOCH (*Chem. N.* **27**, (1873) 124, 135; *J. B.* **1873**, 1013); GLOVER (*Chem. N.* **27**, (1873) 152; *J. B.* **1873**, 1013); LUNGE (*Chem. N.* **27**, (1873) 163; *J. B.* **1873**, 1013; *Polyt. J.* **202**, (1871) 532; **215**, (1875) 56; *J. B.* **1871**, 1013; **1875**, 1051); BODE (*Polyt. J.* **202**, (1871) 448; *J. B.* **1871**, 1013); VORSTER (*Polyt. J.* **213**, (1874) 411, 506; *J. B.* **1874**, 1104; *Polyt. J.* **215**, (1875) 56; *J. B.* **1875**, 1052); GARROWAY (*Engl. Pat.* **1673**, (1883)). — Das Heben der Säuren auf Glover und Gay-Lussac geschieht durch Preßluft aus gußeisernen Druckfässern, MONTEJUS, welche tief unten stehen und von den Säurereservoiren gespeist werden; die sehr heiße Gloversäure wird vorher gekühlt. Die fertige Säure verläßt den Betrieb als *Gloversäure* oder *Kammersäure*. Nach OST (*Chem. Technologie* (1903) 57). —

β) Theorie des Bleikammerprozesses. — Die chemischen Vorgänge, die sich in den Bleikammern nach- und nebeneinander abspielen, werden durch die Mengenverhältnisse der aufeinander wirkenden Körper und durch die Temp. bedingt; infolgedessen sind sie nicht für alle Kammern gleich, selbst nicht für verschiedene Stellen einer Kammer. — 1. *Oxydations-Theorien.* — Nach der grundlegenden Theorie von CLÉMENT u. DESORMES (1795) wird die Oxydation der SO_2 durch Luftsauerstoff bewirkt; die Stickoxyde vermitteln diese Oxydation nur. PÉLIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 263) nimmt direkte Oxydation durch HNO_3 an, die zu NO reduziert und durch den Luftsauerstoff aus NO wieder regeneriert wird: $SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$; $3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$; $NO + O = NO_2$; $NO_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$ u. s. f. Da hiernach eine bestimmte Menge HNO_3 theoretisch unbegrenzte Mengen SO_2 mit Hilfe des Luftsauerstoffs in H_2SO_4 überführen müßte, was praktisch auch bei den vollkommensten Einrichtungen nicht der Fall ist, wurde der Verlust an HNO_3 durch die Annahme erklärt, daß die Stickoxyde zu einem kleinen Teil durch SO_2 weiter zu N_2O und N reduziert werden, die unter den Bedingungen des technischen Prozesses nicht mehr imstande sind, sich mit O zu verbinden. Nach KUHLMANN (*Ber. über die Entw. der chem. Ind.* A. W. HOFMANN, **1**, 274) findet jedoch in normal arbeitenden Kammern die Rk. $SO_2 + NO + H_2O = H_2SO_4 + N$ nicht statt; dasselbe gilt nach WEBER (*Pogg. Ann.* **127**, (1866) 543) und FREMY (*Compt. rend.* **70**, (1870)) für die Rk. $2SO_2 + N_2O_3 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O$. — Gegen die Theorie von PÉLIGOT wiesen BERZELIUS (Vgl. auch WEBER (*Polyt. J.* **181**, (1866) 297) nach, daß HNO_3 nur anfangs bei hoher Konz. und Temp. SO_2 oxydiert; bei der Konz. von 2 bis 3 %, wie sie in den Bleikammern herrscht, wirkt HNO_3 bei gewöhnlicher Temp. überhaupt nicht, bei der Temp. der Kammern nur spurenweise oxydierend

auf SO_2. Später ist vielmehr N_2O_3 das wirksame Prinzip: $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$; $2NO + O = N_2O_3$. Auch nach LUNGE u. NAEF (*Chem. N.* **49**, (1884) 13; *Chem. Ind.* **7**, (1884) 5; *C.-B.* **1884**, 232; *J. B.* **1884**, 1725) ist das aktive Oxyd des Stickstoffs N_2O_3. — N_2O_4 entsteht nur sekundär unter abnormen Umständen und nur im hinteren Teil des Systems. Ein Gehalt der Gase an freiem O begünstigt die B. von N_2O_4 nicht, wohl aber ein großer Ueberschuß von sog. Salpetergasen, was in der Praxis aber wohl nie vorkommt. Der HNO_3-Verlust beträgt mindestens 1.5 bis 2.0 T. $NaNO_3$ auf 100 T. S, meist mehr; die aus den Kammern entweichenden Abgase enthalten — wenn mit einem Verlust von nur 0.5% $NaNO_3$ gearbeitet wird — SO_2 und NO und höchstens Spuren von N_2O; die daraus gewonnene Nitrose ist als eine Lsg. von N_2O_3 in H_2SO_4 anzusehen. — NAEF (*Ber.* **18**, (1885) 603; *C.-B.* **1885**, 890; *J. B.* **1885**, 2061) unterscheidet bei dem Prozeß die chemische Umwandlung von SO_2 in gasförmig verteilte H_2SO_4 und die physikalische Umwandlung letzterer in deutliche Tropfen. In einem von THYSS angegebenen App. (*D. R.-P.* 30211) soll die Verflüssigung durch wagerecht gestellte, durchlöcherte Scheidewände bewerkstelligt werden. Vgl. auch KRETZSCHMAR (*Z. angew. Chem.* **1889**, 265). —

2. *Kondensationstheorien.* a) *Nitrosylschwefelsäure-Theorie.* — DAVY (1812), GMELIN, CL. WINKLER (*Ztschr. Chem.* **1869**, 715) und in neuerer Zeit LUNGE (*Ber.* **18**, (1885) 1384; **21**, (1888) 67, 3223; *J. Chem. Soc.* (*London*) **47**, (1885) 465; *Monit. sci.* [4] **2**, (1888) 250, 1078; *Chem. N.* **57**, (1888) 69; *Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 212) fassen den Kammerprozeß nicht als eine abwechselnde Reduktion und Oxydation von Stickstoffoxyden auf, sondern als eine Kondensation von NO und NO_2, bzw. von N_2O_3 mit SO_2, O und W. zu Nitrosylschwefelsäure $SO_2(OH)O \cdot NO$, die sogleich durch das überschüssige W. der Bleikammer in H_2SO_4 und N_2O_3, bzw. ein Gemisch von NO und NO_2 zerlegt wird: 1. $2SO_2 + N_2O_3 + 2O + H_2O = 2SO_2(OH)O \cdot NO$; $2SO_2(OH)O \cdot NO + H_2O = 2SO_2(OH)_2 + N_2O_3$; $N_2O_3 = NO + NO_2$. — Vorn in der ersten Kammer sind die Gase bei vorherrschender SO_2 farblos, so daß N_2O_3 nicht zur Entstehung gelangt; statt dessen tritt NO in Rk. und die gebildete Nitrosylschwefelsäure wird durch SO_2 und W. in H_2SO_4 und NO zerlegt: 2. $2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2SO_2(OH)O \cdot NO$; $2SO_2(OH)O \cdot NO + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$. — Am Ende des Systems dagegen, wo nur noch Reste von SO_2 vorhanden sind und die Gase sich stark rot färben, findet sich neben N_2O_3 auch NO_2. —

Diese chemischen Vorgänge unterliegen sämtlich dem Gesetze der Massenwirkung und verlaufen je nach der an den verschiedenen Stellen der Kammern vorhandenen Wassermenge und Temp. in dem einen oder dem entgegengesetzten Sinne. Höhere Temp. und wenig W. begünstigen die B. der Nitrosylschwefelsäure, mehr W. und niedere Temp. deren Zers. — SCHERTEL (*J. Chem. Soc.* (*London*) **12**, (1860) 80; *Ber.* **22**, (1889) 542; *C.-B.* **1889**, 1, 401; *J. B.* **1889**, 2648) bestätigte diese Theorie, indem er fand, daß nur in den ersten Hälften der einzelnen Kammern H_2SO_4 gebildet wird; in den hinteren Teilen, die weniger Wasserdampf enthalten und in denen die Nitrosylschwefelsäure daher nicht zers. werden kann, dagegen nicht. Die B. von H_2SO_4 tritt aber von neuem ein, wenn die Gase in den vorderen Teil der neuen Kammer gelangen, wo ein Ueberschuß von Wasserdampf vorhanden ist. — Nach SOREL (*Z. angew. Chem.* **1889**, 2647; *J. B.* **1889**, 2648) verläuft der Prozeß gemäß folgenden Gleichungen. I. Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Nebenreaktionen: 1. $2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2SO_2(OH)O.NO$; 2. $2NO + O = N_2O_3$; 3. $NO + O = NO_2$; 4. $2SO_2 + N_2O_3 + 2O + H_2O = 2SO_2(OH)O.NO$; 5. $2SO_2 + 3N_2O_3 + H_2O = 2SO_2(OH)O.NO + 4NO$; 6. $2SO_2 + 4NO_2 + H_2O = 2SO_2(OH)O.NO + 2NO + O$ (? Diese Gleichung ist im Original unrichtig!). — II. Freimachen von N_2O_3 und Nebenreaktionen: 7. $2SO_2(OH)O.NO + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$; 8. $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$. Siehe a. HASENCLEVER (*Ber.* **29**, (1896) III. 2861).

b) *Kondensations-Theorie von* RASCHIG (*Ann.* **241**, (1887) 161; **248**, (1888) 123; *J. B.* **1887**, 417; *Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1398 und 1777; **18**, (1905) 1281—1323). — Diese Theorie gründet sich auf die von RASCHIG nachgewiesenen Rkk. zwischen SO_2 und N_2O_3 unter B. von Kondensationsprodukten, den sog. Schwefelstickstoffsäuren (s. d. Abschnitt). Die früher als Zwischenprodukt angenommene Verb., die auch beim Lösen von N_2O_3 in H_2SO_4 entsteht und unter dem Namen der Bleikammer-

kristalle bekannt ist, hat nicht die Konstitution einer Nitrosylschwefelsäure $O=N\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}OH$, sondern sie ist Nitrosulfosäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!\!>\!N\text{-}SO_2\cdot OH$, die S an N gebunden enthält. Im Gloverturm entsteht aus dieser zuerst HNO_2, dann $O=NSO_2\cdot OH$, Nitrososulfosäure und $O=N<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{SO_2\cdot OH}$, Nitrosisulfosäure und schließlich NO und H_2SO_4. NO oxydiert sich wieder zu HNO_2, welche erneut mit SO_2 zusammentritt, um als Endprodukt wiederum NO und H_2SO_4 zu liefern usw. In der Bleikammer setzt sich dieser selbe Kreislauf fort. Der Kammerprozeß wie auch die Schwefelsäurebildung im Gloverturm finden in folgenden vier Gleichungen ihren Ausdruck:

1. $ON\cdot OH + SO_2 = ON\cdot SO_2\cdot OH$ (Nitrososulfosäure)
2. $ON\cdot SO_2\cdot OH + ON\cdot OH = NO + ON<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{SO_2}\cdot OH$ (Nitrosisulfosäure)
3. $ON<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{SO_2\cdot OH} = NO + H_2SO_4$. 4. $2NO + O + H_2O = 2ON\cdot OH$.

Von diesen Rkk. ist die erste umkehrbar. Ist sie einmal eingetreten, so folgt ihr die zweite sofort nach. Die dritte verläuft um so schneller, je höher die Temp. ist. Bei Störungen des Kammerganges, namentlich wenn die Rkk. 1 und 2 sich bis in den kalten GAY-LUSSAC-Turm fortsetzen, kann sie ganz oder teilweise ausbleiben: dann fließt die GAY-LUSSAC-Säure rot ab. Die vierte verlangt bei gewöhnlicher Temp. eine Zeit von drei Sekunden, um vollständig zu verlaufen; bei der höheren Temp. der Kammer verläuft sie vermutlich ein wenig schneller.

Aus dieser Theorie geht hervor, warum nur bei Ggw. von W. eine Einw. der SO_2 auf nitrose Gase stattfindet. Ferner gestattet sie einen Einblick in die Natur der HNO_3-Verluste: Von $ON.SO_3H$ als Zwischenprodukt ausgehend kann man die B. von N_2O, NH_2OH und selbst NH_3 voraussehen, welche für die Fortsetzung des Kammerprozesses wertlos sind. NH_3 wurde tatsächlich nachgewiesen. (RASCHIG, *Ann.* **241**, (1887) 161). Siehe auch LOEW (*Z. angew. Chem.* **1900**, 338; *C.-B.* **1900**, 1, 1040); TH. MEYER (*Z. angew. Chem.* **1900**, 418; *C.-B.* **1900**, 1, 1172). — Diskussion über diese Theorie zwischen LUNGE u. RASCHIG: (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1659—63, 1777—85; **18**, (1905) 60—71; *C.-B.* **1904**, II. 1771; **1905**, I. 49, 569.

Reinigung und Konzentration der Kammersäure s. S. 498 u. 502.

II. *Kontaktverfahren.* — Das nach dem Kontaktprozeß gewonnene SO_3 (s. S. 472) wird in H_2SO_4 geleitet und die so gewonnene rauchende Schwefelsäure (s. S. 482) durch Vermischen mit schwächerer H_2SO_4, bzw. Wasser in gewöhnliche, nicht rauchende H_2SO_4 übergeführt. Nicht bloß Säure von 66° Bé, sondern auch 60-, unter Umständen sogar 50-grädige Säure läßt sich heute vorteilhaft nach dem Anhydridprozeß darstellen. Die aus SO_3 stammende H_2SO_4 ist stets rein, besonders völlig arsenfrei. —

III. *Aus SO_2 auf elektrolytischem Wege.* — Mittels elektrolytisch gewonnenen Sauerstoffs, indem dieser dadurch aktiviert wird, daß man dem Anodenelektrolyten neben SO_2 bei Ggw. von H_2SO_4 Mangansalz hinzufügt. BOEHRINGER u. SÖHNE (*D. R.-P.* 117129 (1900); *C.-B.* **1901**, 1, 285). — Man setzt SO_2 bei Ggw. von W., ev. unter gleichzeitigem Zuleiten von Luft, der Einw. einer zwischen den Polen einer Elektrizitätsquelle geschalteten Kontaktmasse von gekörntem Ferrosilicium aus. v. GRÄTZEL (*D. R.-P.* 157767; *C.-B.* **1905**, 1, 702). — Anoden- und Kathodenzellen sind durch poröse, gasdichte Zwischenwände getrennt. An der Anode wird SO_4 durch eingeleitete SO_2 zu $2SO_3$ umgesetzt. FRIEDLÄNDER (*D. R.-P.* 127985 (1901); *C.-B.* **1902**, 1, 504). — Siehe a. WACKER (*Engl. Pat.* 3183, 1897).

IV. *Aus SO_2 durch Oxydation mit Chlor.* — Vgl. HACHNER (*Franz. Pat.* vom 28./III. 1854); MACFARLANE; CONSORTIUM F. ELEKTROCHEM. IND. (*D. R.-P.* 157043, 1904, und 157044, 1904).

B. *Aus Sulfaten.* — Durch Einw. von Wasserdampf, TILGHMANN, oder HCl, CARY-MANTRAUD, auf $CaSO_4$ erhält man ein Gemisch von SO_2, SO_3 und Sauerstoff. Beim Behandeln eines Gemisches von 50 kg $MgSO_4$, 48¾ kg NaCl und 25 kg SiO_2 mit Wasserdampf und starkem Glühen destilliert SO_3 ab. TOWNSEND (*Engl. Pat.* **1703** (1879); *Ber.* **13**, (1880) 940). Siehe a. GRABOWSKI (*Z. angew. Chem.* **1893**, 700; *J. B.* **1893**, 313).

C. *Aus H_2S.* — Durch Verbrennen und Leiten der gebildeten SO_2 und SO_3 durch HNO_3. KUHLMANN. — Man leitet H_2S durch eine wss. Suspension von $PbSO_4$. PbS fällt aus,

H_2SO_4 geht in Lsg.; PbS wird durch Glühen wieder in $PbSO_4$ übergeführt usf. KELLER. — Man leitet H_2S mit Luft gemischt über Kontaktsubstanzen bei etwa 540°. THE UNITED ALKALI CO. LTD. (*D. R.-P.* 157589; *C.-B.* **1905**, 1, 194). —

Darst. aus *Sodarückständen* s. KENYON u. SWINDELLS (*Ber.* 4, (1871) 854); BORNTRÄGER (*Ber.* **14**, (1881) 2315); ferner *Polyt. J.* **243**, (1882) 151; *J. B.* **1882**, 1393).

Vgl. auch BODE, Zusammenstellung fast sämtlicher Erfahrungen auf dem Gebiete der Schwefelsäurefabrikation (*Verhandlungen des Vereins zur Förderung des Gewerbefleisses in Preussen* **1876**); LUNGE (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 689); PIERRON (*Chem. Ind.* **1900**, 377; *Z. angew. Chem.* **13**, (1900) 877).

β) Reinigung der Schwefelsäure. 1. *Art, Nachweis und Entfernung der gewöhnlichen Verunreinigungen.* — Die Kammersäure von 50 bis 55° Bé, entsprechend 63 bis 70 % H_2SO_4 muß für viele Zwecke gereinigt werden; dies geschieht in der Technik stets vor der Konzentration. Auch die im Handel erhältliche rohe konz. H_2SO_4 enthält noch viele Verunreinigungen und ist durch organische Substanzen gelb gefärbt.

Die Schwefelsäure kann enthalten SO_2, Se, HCl (von unreinem Salpeter), HFl (NIKLÈS), NO, HNO_2, HNO_3, Alkalien (vom Salpeter, zuerst von GÖTTLING, *Taschenb.* **1782**, 119. bemerkt); Pb (von den Bleiapparaten herrührend; scheidet sich beim Verdünnen mit W. als $PbSO_4$ ab); und endlich, von zufälligen Verunreinigungen des Schwefels oder der angewandten Kiese herrührend: Ca, Mg, Ti (PFAFF (*Schweigg. J.* 18, 283)), As, Zn und Sn (BERZELIUS (*Schweigg. J.* **23**, 313; *Pogg. Ann.* **33**, (1834) 24); Fe (bildet in konz. H_2SO_4 einen weißen Bodensatz von $Fe_2(SO_4)_3$, der beim Verd. mit W. verschwindet); Cu (BERZELIUS u. TROMMSDORFF (*N. Tr.* **3**, 2, 64 und **4**, 1, 130)); Hg (BERZELIUS (*Schweigg. J.* **23**, 313)); Al; Tl; organische Stoffe.

Chlorwasserstoff. — MULLEN (*Quart. J. of Sc.* 22, 231 u. *N. Quart. J. of Sc.* 2, 258), sowie JOHNSTON (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 154), fanden, daß chlorfreier Braunstein oder Mennige beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 Cl entwickelten. KANE (*N. Quart. J.* 4, 286) wies nach, daß das Vitriolöl 0.03 bis 0.14 % HCl enthielt, woraus sich alles einfach erklärt. Vgl. die vermutete B. von H_2O_2 aus H_2SO_4 und Metallperoxyden (S. 127—128).

Fluorwasserstoff. — Den meistens vorhandenen HFl, kenntlich daran, daß eine Quarzplatte durch die Dämpfe angeätzt wird, entfernt man, indem man mit dem doppelten Vol. W. verdünnt und etwa 15 Stunden lang unter Ersatz des verdunstenden Wassers gelinde erwärmt. NIKLÈS (*Compt. rend.* **45**, (1857) 250; *J. B.* **1857**, 119).

Stickoxyde. — Die Stickstoffsauerstoffverbb. können als NO, Nitrosylschwefelsäure, bzw. bei verd. Säuren als HNO_2 und als HNO_3 vorhanden sein. LUNGE u. ABENIUS (*Z. angew. Chem.* **1894**, 608; *C.-B.* **1894**, 2, 902). HNO_3 kann nur in einer H_2SO_4 unter 60.63° Bé enthalten sein; HNO_3 und NO haben wenig Einfluß auf die Dichte, die Sättigung mit salpetrigen Prodd. erniedrigt bei gewöhnlichen Handelssäuren den Säuregehalt in bezug auf Dichtigkeit um 1 bis 7 %. KOLB (*Polyt. J.* **209**, (1873) 268; *J. B.* **1873**, 207).

Den Gehalt des Vitriolöls an NO, HNO_2 oder HNO_3 erkennt man am besten durch Zusatz von $FeSO_4$, das eine Purpurfarbe erteilt, wenn auch die Stickstoffverbindung nur $^1/_{20000}$ beträgt. DESBASSINS (*J. Chim. méd.* **11**, 508). — Man übergieße die H_2SO_4 behutsam mit einer $^1/_4$ so hohen Schicht von ziemlich gesättigter kalter Eisenvitriollsg. An der Berührungsfläche der zwei Schichten entsteht die rote Färbung, welche, wenn sie nach längerer Zeit verschwindet, durch Bewegen wiederholt hervorgerufen werden kann. WACKENRODER (*Ann.* **18**, 152). Man übergieße 50 g H_2SO_4 behutsam mit 0.5 g W., warte, bis die hierdurch eingetretene Erhitzung, welche die Farbe zerstören würde, verschwunden ist, füge dann 10 Tropfen Eisenvitriollsg. hinzu, und mische langsam, so daß sich die Fl. nicht erhitzt. Auf diese Weise gibt noch 1 T. HNO_3, HNO_2 oder Nitrat mit 333333 T. H_2SO_4 gemischt, eine blaß rosenrote und mit 500000 T. H_2SO_4 (als Grenze) eine kaum merkliche Färbung. JACQUELAIN (*Compt. rend.* **14**, 643). — Am zweckmäßigsten wendet man eine Lösung von verwittertem Eisenvitriol in rauchender Schwefelsäure an, von der man der zu untersuchenden H_2SO_4 $^1/_2$ Vol. zusetzt. A. VOGEL (*Anal. Zeitschr.* 5, (1866) 230; *J. B.* **1866**, 128). — Man erkennt die Oxyde des Stickstoffs und SO_2, (die gleichzeitig vorhanden sein können, wenn letzteres nicht überschüssig ist), indem man etwa 1 kg H_2SO_4 in einer halb damit gefüllten Flasche anhaltend schüttelt und die in letzterer enthaltene Luft mit Jodstärkepapier prüft, welches durch SO_2 entfärbt, und mit Jodkaliumstärkepapier, welches durch Oxyde des Stickstoffs gebläut wird. WARINGTON (*Chem. News* **17**, (1868) 75; *J. B.* **1868**, 152). — Das aus salpetersäurehaltiger H_2SO_4 durch Eisenspäne entwickelte Gas bläut Guajaktinktur. SCHIFF (*Ann.* **111**, (1859) 372; *J. B.* **1859**, 513).

H_2SO_4, welche Eisenvitriollsg. rötet, löst beim Kochen Pt auf, gibt, mit NaCl destilliert, mit freiem Cl vermischte HCl und liefert mit Indigo keine blaue, sondern eine grünblaue Lsg, enthält also HNO_3 oder wahrscheinlicher HNO_2. E. BARRUEL (*J. Chim. méd.* **12**, 180). — Es hält HNO_2; denn der H_2SO_4 beigemischte HNO_3 geht bei der Destillation sogleich anfangs über, während die in H_2SO_4 vorkommende Stickstoffverbindung innig gebunden ist. Auch entfärbt eine solche H_2SO_4 $MnSO_4$, fällt aus H_2S-Wasser sogleich S und gibt, mit 2 T. W. verdünnt, den Geruch der salpetrigen Säure. WACKENRODER (*Ann.*

18, 152). — Nicht HNO_3 oder HNO_2 kommt in der Regel im engl. Vitriolöl vor, sondern NO. Destilliert man solches Vitriolöl, so gehen zuerst $^3/_8$ frei von NO über, welche sich daher nicht mit Eisenvitriol röten. Das folgende hält immer mehr NO, aber der Rückstand ist so reich daran, daß er beim Zusatz von W. reichlich Stickoxydgas entwickelt, und zwar, wenn die Luft abgehalten wurde, farbloses. Verdünnt man NO haltende H_2SO_4 mit W. bis zu 1.2 spez, Gew., so verliert sie beim starken Konzentrieren alles NO. Daher müßte auch die verd. Säure beim Einkochen das etwa darin enthaltene NO verlieren; aber teils wird sie fortwährend in die Platinretorte gelassen, welche bereits konzentrierte H_2SO_4 enthält, teils wird oft hinterher zur H_2SO_4 etwas HNO_3 gefügt, um braunfärbende organische Stoffe zu zerstören. A. Rose (*Pogg.* **50**, (1840) 161).

HNO_3 in H_2SO_4 läßt sich von HNO_2 und von NO durch folgendes unterscheiden: Solche H_2SO_4 mit W. und HCl versetzt, löst beim Kochen Goldblättchen auf; sie zerstört, mit W. verdünnt, beim Kochen die blaue Farbe der Indigolsg. Jacquelain. Sie läßt bei der Destillation zuerst HNO_3 übergehen, hierauf folgt reine H_2SO_4, und zuletzt solche, welche NO (oder HNO_2) aufgelöst enthalten kann. Wackenroder, A. Rose.

Kopp (*Z. analyt. Chem.* 1872, 461; *J. B.* **1872**, 890) empfiehlt Diphenylamin zur Erkennung eines Gehaltes an HNO_2 oder HNO_3. — Nach Wilson (*Pharm. J.* [3] Nr. 1021, 541; *Ber.* **23**, (1890) R. 302) gibt Resorcin mit HNO_2-haltiger H_2SO_4 Gelbfärbung. —

Zur Unterscheidung vom Se ist das einzig sichere Reagens auf HNO_2 und HNO_3 Brucin. Denn selenhaltige H_2SO_4 gibt mit Diphenylamin bei ziemlicher Konz. zwar zunächst keine Färbung, beim Ueberschichten mit W. aber entsteht die charakteristische blaue Rk. wie bei Stickstoffsäuren enthaltender H_2SO_4. Mit $FeSO_4$ entsteht zunächst ein braungelber oder gelbroter Ring, wie bei Anwesenheit von Stickstoffsäuren; beim Erwärmen scheidet sich nach Wittstock (*Pogg. Ann.* **95**, (1855) 483; *J. B.* **1855**, 787) Se aus; $FeCl_2$ gibt beim Erwärmen Ausscheidung von rotem Se, das in der grünen Lsg. die Täuschung einer Fluoreszenz hervorruft; auch die Indigoreaktion versagt, da SeO_2 reduzierend wirkt. Lunge (*Ber.* **20**, (1887) 2032).

Um die H_2SO_4 von den Oxyden des Stickstoffs zu befreien, erhitzt E. Barruel 21 T. derselben mit 1 T. S bei 150 bis 200° einige Stunden, bis die sich bräunende Fl. den Geruch nach SO_2 entwickelt. Hierauf mischt Jacquelain, um das erzeugte SO_2 zu entfernen, die H_2SO_4 mit Chlorwasser und kocht einige Minuten, bis der HCl verjagt ist. — Wackenroder erhitzt mit etwas Papier, oder besser Zucker, bis sich bei anfangendem Kochen die anfangs geschwärzte Fl. wieder entfärbt hat; Zusatz von wenig rauchender H_2SO_4 beschleunigt die Entfärbung. — Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* **77**, 52) erhitzt die H_2SO_4 mit einer durch vorläufige Proben bestimmten, $^1/_{10}$ bis höchstens $^1/_2$ % betragenden Menge $(NH_4)_2SO_4$ auf 160°, wobei sich NH_3 mit NO oder HNO_3 in W. und N zersetzt; das Ammoniaksalz kann sogleich der in der Bleipfanne abzudampfenden Säure beigefügt werden, womit auch das Zerfressen der Platinretorte hinwegfällt. Nach Lunge u. Abenius (*Z. angew. Chem.* **1894**, 608; *C.-B.* **1894**, 2, 902) wird die Nitrosylschwefelsäure, bzw. HNO_2, durch Kochen mit der dem Verhältnis $1NH_3$: 1 Säurestickstoff entsprechenden Menge $(NH_4)_2SO_4$ in 5 Min. vollständig zerstört; ebenso die HNO_3 bei einer Säure von 60° Bé in etwa einer halben Stunde; bei 60 grädiger Säure durch vielstündiges Kochen mit großem Ueberschuß von NH_3. — Hayes (*Sill. Am. J.* [2] 6, 113; *J. B.* **1847** u. **1848**, 371) erhitzt die verd. Säure mit etwas Salpeter, dann mit $(NH_4)_2SO_4$, dampft ein bis zum spez. Gew. 1.78, läßt durch Abkühlen kristallisieren und reinigt weiter durch Umkristallisieren. — Kemp (*Zeitschr. Pharm.* **1850**, 9, 39; *J. B.* **1850**, 263) leitet durch die heiße Mischung von 3 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. W. SO_2, oder mischt 3 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. wss. H_2SO_3 und erhitzt. — A. Rose erhitzt die mit der doppelten Menge W. verd. H_2SO_4 in einer Retorte, bis SO_3 überzugehen beginnt. S. a. Windus (*E. P.* **367**, 1882).

Arsen. — As ist wohl stets vorhanden. Das As der Pyrite kommt zunächst als As_2O_3 in die H_2SO_4, wird durch die nitrosen Gase der Absorptionssäure im Gay-Lussac-Turm zum Teil oxydiert zu As_2O_5, wobei diese zu N_2O reduziert werden und für den Prozeß verloren gehen. Es bedingt hiernach teilweise den HNO_3-Verlust. Hjelt (*Polyt. J.* **226** (1877) 174; *J. B.* **1877**, 1139 und **1878**, 1122). Im Gloverturm ist As als As_2O_3 vorhanden infolge des Ueberschusses an SO_2.

Es findet sich meist in ziemlich bedeutender Menge vor, so daß die verd. H_2SO_4 sogleich mit H_2S einen Nd. von As_2S_3 gibt. Am sichersten erkennt man es, namentlich, wenn seine Menge sehr klein ist, durch den Marsh'schen Apparat, oder auch durch Uebersättigen der verd. H_2SO_4 mit K_2CO_3, Abfiltrieren vom niedergefallenen K_2SO_4, Waschen desselben mit wenig W., Abdampfen, Uebersättigen mit HCl und Durchleiten von H_2S. Dulk. — Zum Nachweis von Spuren von As fügt man zu 1 kg H_2SO_4 300 g W. und $PbCl_2$, destilliert und prüft die zuerst übergehenden Anteile mit H_2S. Selmi (*Gaz. chim.* **10**, (1880) 40; *Ber.* **13**, (1880) 579). Nach Hager (*Z. analyt. Chem.* **1883**, 556; *J. B.* **1883**, 1549) gibt konz., arsenhaltige H_2SO_4 beim Erhitzen mit $SnCl_2$ gelbliche bis braune Färbung. — Seybel u. Wikander (*Chem.-Ztg.* **26**, (1902) 50; *C.-B.* **1902**, 1, 499) erkennen den As-Gehalt an der B. von AsJ_3 bei Zusatz von KJ. — As_2O_5-haltige H_2SO_4 gibt mit Opium-

Alkaloiden Blau-Grünfärbung. Rosenthaler (*Apoth.-Ztg.* **19**, (1904) 186: *C.-B.* **1904**, 1106). — Einfluß des As-Gehaltes auf das Volumgewicht der 66 grädigen H_2SO_4 des Handels s. Kissling (*Chem. Ind.* **1886**, 137; *J. B.* **1886**, 2047).

Wenn die H_2SO_4 Oxyde des Stickstoffs enthält, so enthält es nur As_2O_5 und kann dann, da dieses nicht flüchtig ist, ohne weiteres destilliert werden unter Zusatz von einigen Tausendsteln $(NH_4)_2SO_4$, welches die Oxyde des Stickstoffs zerstört, ohne As_2O_5 zu reduzieren. Im andern Falle kocht man vorher mit etwas HNO_3. Bussy u. Buignet (*J. Pharm.* [3] **44**, (1863) 177; *J. B.* **1863**, 151). — Blondlot (*Compt. rend.* 58, (1863) 769; *J. B.* **1863**, 152; *J. Pharm.* [3] **46**, (1864) 252; *J. B.* **1864**, 144) hält es für möglich, daß NH_3 etwas As_2O_5 reduziere, was indessen Bussy u. Buignet (*J. Pharm.* [3] 45, (1864) 465 u. **46**, (1864) 257; *J. B.* **1864**, 144) bestreiten; er zieht es vor mit Kupferstreifen zu erhitzen, bis H_2SO_4 Indigolösung nicht mehr entfärbt, und die vom Nd. abgegossene Fl. mit 0.8 bis 0.1 % MnO_2 zu destillieren. — Maxwell Lyte (*Chem. News* **9**, (1864) 98; *J. B.* **1864**, 145) zerstört die Oxyde des Stickstoffs durch Erhitzen mit 0.25 bis 0.5 % Oxalsäure, setzt, um As zu oxydieren, gepulvertes oder in H_2SO_4 gel. $K_2Cr_2O_7$ bis zur gelben Färbung der Fl. hinzu und destilliert. — Dupasquier (*J. Pharm.* [3] **9**, 415) verdünnt auf 1.6 spez. Gew. (50° Baumé), fügt BaS hinzu, filtriert durch Asbest und kocht ein. Es soll dies wirksamer sein, als die ältere Methode der Behandlung mit H_2S. — Löwe (*Frankf. phys. Ver. Jahresb.* **1852** u. **1853**, 41; *J. B.* **1853**, 324) zerstört die Stickstoffoxyde durch Eintragen kleiner Mengen Oxalsäure in die auf 110° erhitzte H_2SO_4 und entfernt das As durch Erhitzen mit allmählich zugesetzten kleinen Mengen NaCl, wobei es sich als $AsCl_3$ verflüchtigt. — Buchner (*Ann.* **94**, (1855) 241; *J. B.* **1855**, 309; *Ann.* **130**, (1863) 249; *J. B.* **1863**, 152) wandte statt dessen HCl an, indem er entweder wss. Säure zusetzte und erhitzte oder, besser, durch die erhitzte H_2SO_4 einen mäßigen Strom HCl leitete. Da Buignet u. Bussy das Verfahren nicht ausreichend gefunden hatten, was er für den Fall der Anwesenheit von As_2O_5 bestätigte, so änderte er es dahin ab, daß er zuerst zur Reduktion der As_2O_5 mit Kohle kochte und dann mit HCl behandelte oder beides gleichzeitig vornahm. Man erhält so ohne Destillation völlig arsenfreie Säure. Buchner. — Beim Einleiten von HCl genügt Erhitzen auf 130 bis 140°, bei Anwendung von NaCl muß auf 180 bis 190° erhitzt werden, um As_2O_3 auszutreiben. Tod (*N. Br. Arch.* 87, 269; *J. B.* **1856**, 292). — Gräger *C.-B.* **1860**, 224; *J. B.* **1860**, 80) empfiehlt, statt dessen $BaCl_2$ anzuwenden. — Selmi (*Gazz. chim.* **10**, (1880) 40; *Ber.* **13**, (1880) 579) schlägt $PbCl_2$ vor; ebenso Hager (*Pharm. Ztg.* **33**, (1888) 473; *C.-B.* **1888**, 1198; *J. B.* **1888**, 475), der Versuche, von As durch Destillation mit $CHCl_3$ zu reinigen, als unzweckmäßig aufgab. — Nach Smith (*Americ. Chem.* **3**, (1873) 413; *J. B.* **1873**, 1014) wird durch Erhitzen mit NaCl oder Hindurchleiten von HCl As nie ganz entfernt; am besten wirkt Zusatz von FeS oder Na_2S. Auch Ducher (*Monit. sci.* [4] **3**, (1889) 1273; *Ber.* **23**, (1890) R. 32) empfiehlt Reinigung mit Alkalisulfiden. — Sehr zweckmäßig ist die Reinigung von As mit $Na_2S_2O_3$: $As_2O_3 + 3Na_2S_2O_3 = As_2S_3 + 3Na_2SO_4$. Thorn (*Polyt. J.* **217**, (1875) 495; *J. B* **1875**, 1053). Nach Wagner (*Polyt. J* **218**, (1875) 321; *J. B.* **1875**, 1053) ist, wenn die Verunreinigung durch Na_2SO_4 nicht schädlich ist, Na_2S dem $Na_2S_2O_3$ vorzuziehen; im anderen Falle empfiehlt er BaS_2O_3. — Le Roy u. W. Mc. Cay (*Chem. Ztg.* **1889** 1633; *J. B.* **1889**, 2649) erhitzt die Kammersäure zur Entfernung von As mit CS_2 unter Druck auf 100°.

Von *Arsen und Antimon* wird gereinigt durch Behandeln der Kammersäure mit $(NH_4)_2S$ und Filtrieren durch fein zerteiltes Pb. Beim darauf folgenden Konzentrieren sollen auch die letzten Spuren von Stickstoffoxyden durch das gebildete $(NH_4)_2SO_4$ zerstört werden. Thomsen (*Engl. Pat.* 6215, (1885).

Selen. — Die aus dem Gloverturm austretende H_2SO_4 enthält das beim Rösten der Kiese verflüchtigte Se aufgelöst und zwar zuweilen in so beträchtlicher Menge, daß sie blutrot gefärbt erscheint. Kienlen (*Bull. Soc.* (*Paris*) **37**, (1882) 440; *Ber.* **15**, (1882) 1753). Se tritt als SeO_2 oder freies Se auf und zwar bis zu 0.5 % und darüber. Drinkwater (*The Analyst* **8**, (1883) 63; *Ber.* **16**, (1883) 1359). Siehe a. Lunge (*Chem. Ind.* **1883**, 128); Personne (*Compt. rend.* **74**, (1872) 1199); Lamy (daselbst, 1285); Scheurer-Kestner (daselbst, 1286; *Bull. Soc.* (*Paris*) **1868**, 43; **1870**, 121).

Nachweis mit SO_2; 0.003 % H_2SeO_3 in H_2SO_4 geben beim Erwärmen Rosafärbung und schwach roten Nd. von Se. Die Draggendorff'sche Rk. mit Codeïn ist nicht zu empfehlen, da auf die Färbung andere Substanzen, z. B. Eisensalze, oxydierende Substanzen u. a., einwirken können und nach Sergejew (*Pharm. Zgt. für Russland* **36**, 431; *C.-B.* **1897**, 1, 64) selbst reine H_2SO_4 mit Codeïn eine purpurviolette Färbung gibt. Orlow (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 66; *C.-B.* **1901**, **1**, 480). — SO_2, Codeïn, auch Morphin wirken nur auf SeO_2. Se in beiden Oxydationsstufen wird durch Acetylen, das damit starke Rotfärbung gibt, noch in Verd. von 0.001 % nachgewiesen. Ggw. von etwas HCl beschleunigt die Se-Abscheidung; der rote Nd. löst sich in der Wärme mit grüner Farbe. Jouve (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **25**, (1901) 489; *C.-B.* **1901**, 1, 1389). —

Reinigung von Se geschieht durch Verd. mit dem dreifachen Vol. W. und Fällen mit SO_2; Personne (*Compt. rend.* **74**, (1872) 1199); durch Rektifizieren über $K_2Cr_2O_7$; Schlagden-

haufen u. Pagel (*J. Pharm. Chim.* [6] **11**, 261; *C.-B.* **1900**, 1, 944); durch Destillation mit NaCl, wobei alles Se in die HCl übergeht und in dieser gel. bleibt. Drinkwater (*The Analyst* **8**, (1883) 241; *Ber.* **17**, (1884) R. 5).

Ueber Gewinnung von Se und Tl aus dem Bleikammerschlamm s. diese.

Blei. — Einen Gehalt an Pb erkennt man durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen HCl zur H_2SO_4; es bilden sich sogleich weiße Wolken an der Berührungsstelle, beim Umschütteln weiße Trübung, die durch mehr HCl oder beim Erhitzen wieder verschwindet. Hayes (*Sill. Am. J.* **17**, 195); Löwenthal (*J. pr. Chem.* **60**, (1853) 267; *J. B.* **1853**, 680). Der Nd. besteht aus $PbCl_2$, Hayes, Bolley (*Ann.* **91**, (1854) 113; *J. B.* **1854**, 738), wahrscheinlich aus $PbSO_4$, Wittstein (*Pharm. Vierteljahrsschr.* **3**, 281; *J. B.* **1854**, 733). — Ein größerer Bleigehalt gibt sich schon beim Verd. mit W. durch Abscheidung von $PbSO_4$ zu erkennen. — In konz. Säure wird Pb durch H_2S nicht gefällt. Dupasquier (*J. pr. Chem.* **31**, (1844) 417).

Quecksilber. — Das in der gewöhnlichen und der rauchenden H_2SO_4 oft enthaltene Hg, das durch Destillieren nicht entfernt werden kann, kann nur mit Hilfe der Elektrolyse unter Anwendung einer goldenen Nadel als Anode entdeckt werden. Miropoljskaja (*Prakt. J. d. russ.-phys.-chem. Ges.* **1884**, 1, 689; *Ber.* **18**, (1885) R. 99).

Eisenhaltige H_2SO_4 löst Codein mit blauer Farbe. Kander (*Pharm. J. Trans.* [3] **18**, (1887) 250; *J. B.* **1887**, 2185). —

2. *Spezielle Darstellung reiner* H_2SO_4. — Als allgemeine Reinigungsmethode empfiehlt Tjaden-Moddermann (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 218; *Ber.* **15**, (1882) 1193) und Hayes (*Polyt. J.* **110**, (1848) 104), zu der konz. Säure etwas W. hinzuzufügen, so daß sich das Hydrat H_2SO_4,H_2O bildet; das spez. Gew. beträgt dann 1.783; beim Abkühlen erhält man Kristalle, die bei $+8^0$ schmelzen. Nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren ist die Säure rein. —

Kupferschläger (*Monit. sci.* [4] **3**, (1889) 1434; *J. B.* **1889**, 2649) verdünnt mit dem gleichen Gewicht W. und leitet einen Strom von SO_2 und dann von H_2S hindurch; nach dem Absetzen der entstandenen Ndd. von As, Se und Pb wird destilliert. —

Reinigung durch Elektrolyse s. Askenasy (*D. R.-P.* 86977, 1897).

Bloxam hält für das einzige Mittel, sich wirklich reine H_2SO_4 zu verschaffen, dieselbe aus reiner SO_2 und reinem NO, die entwickelt sind durch mäßiges Erwärmen von Salpeter, Eisenvitriol und H_2SO_4 und Einw. von H_2SO_4 auf Na_2SO_3 bei niederer Temp., und Luft und W. in Glasgefäßen darzustellen. Durch Erhitzen mit NaCl, durch Destillieren mit K_2CrO_4 oder durch teilweise Elektrolyse gereinigte Säure zeigte bei der auf elektrolytischem Wege angestellten Marsh'schen Probe stets noch Spuren von Arsen. Nach Tompson (*Pharm. J. Trans.* 8, 523; *J. B.* **1849**, 229) soll man Gips mit Oxalsäure zersetzen und das Filtrat eindampfen. — Siehe auch Kontaktverfahren, S. 497.

Rektifizierte, destillierte oder gereinigte H_2SO_4 wird durch Destillation der rauchenden oder konz. H_2SO_4 in Glasretorten oder Destilliergefäßen von Pt gewonnen. Die rauchende Schwefelsäure eignet sich hierzu am besten. Nachdem SO_3, dann fast wasserfreies SO_3 nebst dem Selen übergegangen ist, erhält man bei gewechselter Vorlage reine H_2SO_4. — Um reine Säure zu erhalten, muß man die rohe konz. H_2SO_4 in oben angegebener Weise von den flüchtigen Verunreinigungen befreien. — Wegen der zur Destillation nötigen hohen Temp. zerspringen leicht Retortenhals und Vorlage. — Man nehme nur 1 bis 2 kg H_2SO_4 auf einmal in Arbeit. Die Retorte befindet sich entweder im Sandbade, welches ringsum mit Feuer umgeben werden kann, oder wird dem freien Kohlenfeuer ausgesetzt, jedoch tief in den Windofen eingesenkt, damit sie nicht bloß von unten erhitzt wird. Die Erhitzung wird gleichförmig in dem Maße unterhalten, daß ein fortwährendes gelindes Kochen stattfindet. Der Retortenhals reicht entweder bis in die Mitte der Vorlage, damit die herabfallenden heißen Tropfen sich sogleich dem schon vorhandenen Destillat beimischen; oder wenn sie bloß in den Hals der Vorlage reicht, bringt man in diesen ein langes Platinblech, so daß die vom Retortenhals herabtröpfelnde Säure auf dem Bleche bis in die Vorlage fließt. — Man destilliert nicht bis zur Trockne, sondern bis ungefähr $^3/_4$ übergegangen sind. — Im Verhältnis, als die Menge der Säure in der Retorte abnimmt, scheidet sich beim englischen Vitriolöl das darin gelöst gewesene $PbSO_4$ aus, und veranlaßt ein gefährliches stoßweises Kochen; die Säure entwickelt, so oft sich überschüssige Wärme in ihr angehäuft hat, nach längerer Ruhe plötzlich eine solche Masse von Dampf, daß sie nicht nur unter heftiger Erschütterung in die Vorlage übergeführt wird und diese durch ihre Hitze sprengt, sondern bisweilen wird sogar durch die Elastizität des Dampfes der obere Teil der Retorte zersprengt und die Säure herumgeschleudert. Platindraht oder Schnitzel von Platinblech in der Retorte bewirken ruhigeres Kochen. Gay-Lussac. — Nach Bobbierre (*Ber.* **8**, (1875) 340; *Compt. rend.* **80**, (1875) 473; *J. B.* **1875**, 25)

erreicht man regelmäßiges, ruhiges Sieden in Glasretorten ohne Temperaturschwankungen durch Einbringung von Pt in dünnen Streifen; nach RAOULT (*Compt. rend.* **79**, (1874) 1262; *Ber.* 7, (1874) 1790) durch Zusatz eines Stückchens Glasretortenkohle; die Kohle wird fast gar nicht angegriffen, die überdestillierende Säure enthält im Liter etwa 20 ccm SO_2. Siehe a. LAMY; TATE (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 206; *C.-B.* **1894**, 1, 933). — Rauchende Schwefelsäure liefert bei Ggw. von Platindraht mehr SO_3. OSANN (*C.-B.* **1858**, 941; *J. B.* **1858**, 58). — Platindraht hilft nur für einige Zeit; man muß daher vorzugsweise die Seiten, nicht den Boden der Retorte erhitzen. BERZELIUS (*Lehrb.* 2, 16). Man erreicht dieses am besten, indem man die beschlagene Retorte auf eine thönerne Unterlage (Tiegeldeckel) auf den Rost des Ofens setzt und sie mit Kohlen umgibt, bei Anwendung eines Sandbades kann man entweder dies nur von der Seite heizen, DUFLOS, oder seinen Boden mit einer Lage eines schlechten Wärmeleiters, wie Asche, bedecken und die Retorte mit Sand umschütten, NEESE (*Arch. Pharm.* [2] **95**, 267). Oder man stellt einen eisernen Ring auf den Boden des Sandbades, der die Retorte trägt, und umgibt sie vollständig, auch an der oberen Seite, mit Hilfe eines geeignet ausgeschnittenen Blechrohrs mit Eisenfeilspänen. A. MÜLLER (*J. pr. Chem.* **80**, (1860) 120).

In der Technik ist Destillieren der Schwefelsäure viel zu teuer und nicht üblich. Die Reinigung der Kammersäure von As, Pb, Cu, Sb geschieht vielfach durch anhaltendes Einleiten von H_2S oder durch Zusatz von BaS in die auf mindestens 20° Bé verd. Säure; die Oxyde des Stickstoffs werden aus Kammersäure durch Eindampfen mit $(NH_4)_2SO_4$ entfernt. Völlig arsenfreie Säure wird aus SO_3 gewonnen.

γ) *Konzentration.* — Die Kammersäure hat ein spez. Gew. von ca. 1.53 bis 1.62 (50 bis 55° Bé; 63 bis 70 % H_2SO_4). Die Konzentration auf 58 bis 62° Bé (spez. Gew. 1.67 bis 1.76) geschieht meist im Gloverturme, wobei aber viel Fe_2O_3 aufgelöst wird, so daß sich die Gloversäure zum weiteren Eindampfen in Platingefäßen wegen des ausfallenden $Fe_2(SO_4)_3$ nicht eignet. Sonst dampft man auf 60° Bé (spez. Gew. 1.7) in Bleipfannen ein, wobei nur W. übergeht. — Die letzte Konzentration auf 66° Bé (spez. Gew. 1.842; 90 bis 95 % H_2SO_4) wird, da Blei von konzentrierter H_2SO_4 angegriffen wird, in der Regel in Platinretorten vorgenommen. Durch den Retortenhelm destilliert eine verdünntere Säure (11 bis 12° Bé, spez. Gew. ca. 1.08) ab; die konz. 66grädige Säure fließt unten durch einen Platinkühler in einen vorgelegten Glasballon. Da konz. H_2SO_4 Platin merklich angreift (s. chem. Verhalten), werden die Retorten z. B. von HERAEUS in Hanau innen mit einer fest haftenden Schicht Gold, die sieben mal weniger als Platin gelöst wird, überzogen. — Nach DE HEMPTINE (*Polyt. J.* **205**, (1872) 419; **206**, (1872) 155; *Chronique de l'Industrie* Juli **1872**, 206; Oktober **1872**, 286) läßt sich H_2SO_4 im Vakuum bei 200 bis 205° in Bleigefäßen konzentrieren, da unter diesen Bedingungen Blei nicht merklich angegriffen wird. —

LUNGE konzentriert 97 bis 98 % ige Säure (nicht verdünntere) durch Kristallisation des Monohydrates H_2SO_4 mittels Kältemaschinen. Die Kristalle werden in mit Pb ausgekleideten Zentrifugen ausgeschleudert, dann in geschlossenen Gefäßen geschmolzen (Schmp. + 10°) und kommen als Flüssigkeiten mit 99.5 % H_2SO_4 in den Handel.

Weiteres über Konzentrationsverfahren s. STODDART (*Chem. N.* **23**, (1871) 67; *J. B.* **1871**, 1010); BODE (*Chem. N.* **24**, (1871) 82; *J. B.* **1871**, 1010); GALLETLY (*Chem. N.* **24**, (1871) 106; *J. B.* **1871**, 1010); HASENCLEVER (*Polyt. J.* **205**, (1872) 125; *Chem. N.* **26**, (1872) 174; *J. B.* **1872**, 973); DEPLACE (*D. R.-P.* 23159, 1882); HASENCLEVER, HERAEUS, FAURE u. KESSLER, NEUERBURG, NEGRIER, LÜTZ, L. KESSLER (*Polyt. J.* **286**, (1892) 88); LÜTZ (*Z. angew. Chem.* **1892**, 385); SCHEURER-KESTNER (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **7**, (1892) 196); LUNGE (*Z. angew. Chem.* **1892**, 419); GERBER (*Monit. sci.* [4] **7**, (1893) 1, 366; *C.-B.* **1893**, 2, 172); SIEBERT (*Z. angew. Chem.* **1893**, 346; *J. B.* **1893**, 314); BUISINE (*Bull. Soc.* (*Paris*) [3] **9**, (1893) 277; *J. B.* **1893**, 314); FALDING (*D. R.-P.* 76191, 1894); WOLTERS (*D. R.-P.* 73698, 1894); HARTMANN u. BENKER (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 1150; **17**, (1904) 534); HERAEUS (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 1201). — Konzentration durch elektrische Wärme s. BUCHERER (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 1597; *C.-B.* **1893**, 2, 1112); HÄUSSERMANN u. NIETHAMMER (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 1907; *C.-B.* **1894**, 1, 358).

Apparatur s. BODE (*Polyt. J.* **211**, (1874) 26; **213**, (1874) 204; *J. B.* **1874**, 1107); *Polyt. J.* **220**, (1876) 334, 336; *J. B.* **1876**, 1089); DE HEMPTINE (*Polyt. J.* **216**, (1875) 326; **217**, (1875) 300; *J. B.* **1875**, 1053); JOHNSON, MATTHEY u. Co. (*Chem. N.* **33**, (1876) 95; *J. B.* **1876**, 1089); MENZIES (*D. R.-P.* 28768, 1884); WILBRANDT (*C.-B.* **1888**, 166); KRETZSCHMAR (*Chem.

Ztg. **16**, (1892) 418); Krell (*D. R.-P.* 83540, 1895); Levinstein (*D. R.-P.* 80623, 1895); Loew (*Z. anorg. Chem.* **1896**, 259); Hartmann (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 401; *C.-B.* **1899**, 1, 1300); F. Meyer (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, (1903) 781; *C.-B.* **1903**, 1, 532); ferner *D. R.-P.* 38018; 108532; 118880; 122267; 123609; 134661; 134773; 135886; *Engl. Pat.* 19780.

Der Versand der über 60° Bé starken H_2SO_4 geschieht in schmiedeeisernen, mehrere Tonnen fassenden Zylindern, auf Eisenbahnwagen montiert. Säure von weniger als 60° Bé wird in Bleizylindern, kleinere Mengen werden in Glasballons von 50 bis 70 Lit. Inhalt versandt. — Aufbewahrung in Eisengefäßen kann stattfinden, wenn die Säure nicht schwächer ist als dem spez. Gew. 1.65 entspricht, wenn sie von der Luft abgeschlossen ist und wenn sie keine Verunreinigungen enthält, die Fe angreifen. — Zur besseren Transportfähigkeit erhitzt man die Säure vorteilhaft mit Alkalibisulfat und dampft bei 200 bis 300° ein; es setzt sich die Verb. $H_2SO_4,NaHSO_4$ oder $3H_2SO_4,2NaHSO_4,H_2O$ ab. (*Engl. Pat.* 17796; *C.-B.* **1893**, 1, 630.)

δ) *Physikalische Eigenschaften der konzentrierten Schwefelsäure.* — Konz. Schwefelsäure, durch Abdampfen verdünnter Schwefelsäure oder durch Destillation rauchender Säure oder des Monohydrates dargestellt, ist nicht reines Monohydrat, sondern enthält nur etwa 99 % H_2SO_4, Bineau (*Ann. chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 337; *J. B.* **1847 u. 1848**, 371); 97.86 bis 98.54 % H_2SO_4 (ungefähr $= 12H_2SO_4,H_2O$), Marignac; 98.45 % H_2SO_4, Pfaundler u. Pölt (*Ztschr. Chem.* **6**, (1870) 66); 98.4 bis 98.8 % H_2SO_4, Roscoe (*Chem. Soc. Qu. J.* **13**, (1860) 146; *J. B.* **1860**, 64); 98.20 bis 98.99 % H_2SO_4, Dittmar (*Ztschr. Chem.* **6**, (1870) 1); ca. 98 1/3 % H_2SO_4, Knietsch (*Ber.* **34**, (1901) 4088). — Durch Eindampfen im Vakuum konnte keine höhere Konz. als 98.6 % H_2SO_4 erzielt werden; die so erhaltene konz. Säure zeigt kein wesentlich verschiedenes Volumgewicht gegenüber einer aus schwächerer und SO_3-haltiger Säure dargestellten Mischung von gleicher Stärke. Lunge u. Naef (*Chem. Ind.* **1883**, 37; *Ber.* **16**, (1883) 953); Lunge (*Engl. Pat.* **96**, (1883); *Ber.* **17**, (1884) R. 89). — Durch Abdampfen oder Dest. erhielt Scherfel (*J. prakt. Chem.* **26**, (1882) 246; *J. B.* **1882**, 40) als höchste Konz. eine Säure mit 98.66 % H_2SO_4. — Die reine konz. Säure des Handels enthält 94 bis 97 % H_2SO_4. —

Die konz. Säure scheidet bei 0.5° Kristalle von H_2SO_4 aus, Marignac, erstarrt bei 0°, bleibt aber in geschlossenen Röhren oft noch bei —35 bis —40° flüssig, beim Oeffnen der Röhre plötzlich erstarrend. Jacquelain. Gefriert bei —25°, H. Davy, in Thermometerkugeln bei —38°, Thomson. —

Siedet bei 338°, Marignac, bei 315 bis 317°, Pfaundler u. Pölt, bei 327°, Dalton, bei 310°, Jacquelain, bei 288°, H. Davy, und geht unverändert über in farblosen Dämpfen, die an der Luft einen starken weißen Nebel bilden. — Wird die Destillation unter einem Druck von mehr als 1 Atmosphäre ausgeführt, so siedet die Säure ruhig; bei weniger als 1 Atm. Druck stößt sie heftig; leitet man dann aber einen Luftstrom, selbst einen sehr schwachen, hindurch, so findet regelmäßiges Sieden statt. Beim Sieden unter vermindertem Druck geht W., bei gewöhnlichem Druck SO_3 fort. Dittmar. Verdunstet bei gewöhnlicher Temp. nicht an der Luft. Bellani. — König (*Chem. N.* **63**, (1891) 151; *J. B.* **1891**, 410) und Colefax (*Chem. N.* **63**, (1891) 179; *J. B.* **1891**, 410) beobachteten bei gewöhnlicher Temp. eine Verflüchtigung der konz. Säure. — Die von Johnson (*Chem. N.* **63**, (1891) 151) berichtete Flüchtigkeit im Exsikkator beruht nach späteren Angaben desselben (*Chem. N.* **68**, (1893) 211; *J. B.* **1893**, 261) darauf, daß bei Anwendung von gewöhnlichem Fett als Dichtungsmasse des Exsikkators sich beim Verdampfen im Vakuum eine schwefelhaltige, reduzierende Substanz verflüchtigt; durch Zusatz von Chromsäure zu H_2SO_4 kann diese reduzierende Wrkg. vermieden werden. — Nach Rebenstorff (*Physikal. Z.* **6**, 101; *C.-B.* **1905**, 1, 796) verdampft konz. H_2SO_4 sehr langsam, in feuchter Luft schneller. Nach dem Einbringen eines Tropfens H_2SO_4 in eine Flasche, die mit staubfreiem Wasserdampf gesättigte Luft enthält, bildet sich bei geringer Entspannung eine dichte Wolke. —

Geruchlos, nicht rauchend; wirkt sehr zerstörend auf organische Körper (s. Chemisches Verhalten der H_2SO_4).

Spezifisches Gewicht. Die konz. H_2SO_4, bzw. das Hydrat von Marignac

(H_2SO_4,$^1/_{12}H_2O$ entsprechend ca. 98% H_2SO_4) zeigt ein Maximum des *spezifischen Gewichtes* (s. unter wäßrige H_2SO_4) und ein Minimum der Dampfspannung. KONOWALOFF (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] **41**, (1884) 551; *Ber.* **17**, (1884) 1531; *J. B.* **1884**, 97); KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4088). — Sie besitzt bei

95	134	150	180°
10	45	90	150 mm Dampfdruck.

METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 222). Vgl. ferner bei wäßriger H_2SO_4.

Elektrischer Widerstand. — Er beginnt bei ca. 98% H_2SO_4 plötzlich zu wachsen und einem dicht vor Monohydrat liegenden Maximum mit auffallend großer Geschwindigkeit zuzueilen. Hiermit im Zusammenhange sinkt bis zu einem gewissen Grade die Angreifbarkeit für Eisen (s. wss. H_2SO_4). Bei derselben Konz. (der „kritischen" Konz.) liegt die größte Absorptionsfähigkeit für SO_3. KNIETSCH. — Das *Brechungsvermögen* (der 98.5%igen Säure) beträgt bei 23° bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs und die Formel $\frac{n-1}{\alpha} = 0.23345$; bezogen auf die n^2-Formel = 0.14039; bezogen auf die Konstante A von CAUCHY nach der n-Formel = 0.22899, nach der n^2-Formel = 0.13798. — Die *Molekularrefraktion* beträgt unter den obigen Bedingungen bzw. = 22.87; 13.76; 22.43; 13.52. NASINI (*Ber.* **15**, (1884) 2888). —

Verhalten zu Wasser. — Zeigt dieselbe Anziehung zum W. wie P_2O_5 und KOH (vgl. wäßrige H_2SO_4). Die Festigkeit der chemischen Verb. mit W. nimmt mit der Temp. zu. MÜLLER-ERZBACH (*Verh. nat. Vers. Bremen* **1881**, 215; *J. B.* **1881**, 56; *Ber.* 28, (1887) 1152; *J. B.* **1887**, 8). — Die Verb. mit W. erfolgt unter starker Wärmeentw. und Volumkontraktion, aber die mit Schnee unter starker Kälteerzeugung. Gießt man konz. H_2SO_4 rasch nacheinander in W., ohne umzurühren, so zeigt sich bisweilen Phosphoreszenz, einige Sekunden dauernd. GÖBEL (*Schw.* **58**, 488). 4 T. H_2SO_4 erhitzen sich mit 1 T. W. von 0° auf 100°. BERZELIUS. — Wärmeentwicklung bei der Einw. geringer Mengen W. von 22° nach BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 77; *J. B.* **1898**, 402):

$20H_2SO_4 + H_2O$ . . . + 7.50 Kal.	$20H_2SO_4 + 3H_2O$ . . . + 7.07 Kal.
$20H_2SO_4 + 2H_2O$ . . . + 7.25 Kal.	$20H_2SO_4 + 4H_2O$ . . . + 6.93 Kal.

Die Lösungswärme ist (gegen die Annahme MAUMENÉ's) stets identisch, mag die Säure frisch hergestellt oder längere Zeit aufbewahrt sein. BERTHELOT (*Compt. rend.* **85**, (1877) 919; *J. B.* **1877**, 119). — Beim Lösen von 1 Mol. H_2SO_4 in W. wird die höchste Temp. bei der Entstehung von Lsgg. erreicht, die ihrer Zus. nach dem Trihydrat $H_2SO_4,2H_2O$ entsprechen. Der Zusammenhang zwischen der entwickelten Wärmemenge und der Kontraktion ist ohne genaue Proportionalität. MENDELEJEFF (*Ber.* **19**, (1886) 400).

1 T. konz. H_2SO_4 erzeugt mit 1 T. Schnee Wärme, mit $^5/_4$ keine Temperaturerhöhung und mit noch mehr Schnee starke Kälte. RICHTER. Das Di- und Trihydrat (s. diese) lösen den Schnee unter starker Kälteerzeugung. — Die günstigste Konz. für Kältemischungen hat Säure von der Zus. H_2SO_4, $2.874H_2O$. Für Mischungen dieser mit überschüssigem Schnee (Anfangstemp. der Materialien 0°) gelten nach PFAUNDLER (*Wien. Acad. Ber.* (2. Abt.) **71**, (1875) 509; *J. B.* **1875**, 62) folgende Zahlen:

Anzahl Mol. Schnee auf 1 Mol. Säure s	Gleich anfangs gelöste Anzahl Mol. Schnee n—2.874	Temperatur der entstandenen Mischung t	Endtemperatur der Mischung, nachdem aller Schnee gelöst, τ	Abkühlungswert der Mischung per Mol. für die Temp. τ q
9.126	9.126	—37°	—37°	0 Kal.
10.5	9.3	—36	—30.2	2500
11.5	9.5	—35	—25.0	4000
13	9.7	—34	—21.5	7000
15	10.0	—33	—17.8	10000
16.5	10.2	—32	—16.5	11000
18.5	10.4	—31	—14.5	16000
21	10.6	—30	—12.4	20000
24	10.9	—29	—11.0	24000
26.5	11.1	—28	— 9.5	27000
29.5	11.4	—27	— 8.6	32000

Anzahl Mol. Schnee auf 1 Mol. Säure s	Gleich anfangs gelöste Anzahl Mol. Schnee n—2.874	Temperatur der entstandenen Mischung t	Endtemperatur der Mischung, nachdem aller Schnee gelöst, τ	Abkühlungswert der Mischung per Mol. für die Temp. τ q
32.5	11.7	—26	— 7.8	37000
36	12.0	—25	— 7.0	41000
40	12.4	—24	— 5.5	46000
45	12.8	—23	— 4.5	54000
50	13.2	—22	— 3.9	61000
58	13.9	—21	— 3.4	72000
66	14.4	—20	— 3.1	83000
76	15.0	—19	— 2.8	97000
87	15.7	—18	— 2.5	114000
98	16.3	—17	— 2.3	130000
109	17.1	—16	— 2.1	145000

Die Temperaturerniedrigung, welche die in einer GROVE'schen Batterie gebrauchte Mischung von H_2SO_4 und HNO_3 beim Mischen von Schnee oder klein geschlagenem Eis hervorruft, beträgt etwa 30 bis 32°, wenn auf 100 ccm Säure etwa 280 bis 340 g Eis verwendet werden. BACHMANN (*Americ. Chem. J.* **10**, (1888) 45; *J. B.* **1888**, 309). —

Molekulargröße. — VERNON (*Chem. N.* **64**, (1891) 54; *J. B.* **1891**, 180) schließt aus Siedepunktsregelmäßigkeiten auf die Molekularformel $(H_2SO_4)_2$. — Nach ASTON u. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* (*London*) **65**, (1894) 170; *Chem. N.* **79** (1899) 57) entspricht die konz. $H_2SO_4(H_2SO_4, {}^1/_{12}H_2O)$ zwischen 10.2 und 132.5° im Mittel der Formel $(H_2SO_4)_{32\cdot8}$; zwischen 132.5 und 184.6° der Formel $(H_2SO_4)_{19\cdot1}$; zwischen 184.6 und 237.7° der Formel $(H_2SO_4)_{6\cdot7}$; zwischen 237.7 und 281.0° der Formel $(H_2SO_4)_{2\cdot8}$. — In der Nähe des Siedepunktes (338°) ist die Molekulargröße = $(H_2SO_4)_{1\cdot08}$. VAUBEL (*J. prakt. Chem.* [2] **57**, (1898) 351). — Demgegenüber erscheint H_2SO_4 nach LONGINESCU (*Ann. Scient. de l'Univ. de Jassy* **1903**, 5; *J. B.* **1903**, 27) annähernd als nicht assoziiert. — Der enormen Assoziation der konz. Säure entspricht das Fehlen jeder Dampfspannung und die Existenz komplexer Sulfate. ASTON u. RAMSAY. Auch GEUTHER (*Ann.* **218**, (1883) 288; *J. B.* **1883**, 1239) leitet das Vorhandensein von Doppelsalzen und verschiedenen Arten von Alkylschwefelsäuresalzen von dem Vorkommen polymerer Schwefelsäuren ab und führt den Umstand, daß eine Anzahl neutraler Sulfate bei gleicher empirischer Zus. Unterschiede bezüglich Kristallform und Kristallwasser zeigen, auf die Existenz einer Dischwefelsäure $H_4S_2O_8$ zurück. Auch die Doppelverbb. von Salzen der Schwefelsäuren mit neutralen Schwefelsäureäthern sind Abkömmlinge derselben. — Nach MAUMENÉ (*Ber.* **8**, (1875) 1361; **9**, (1876) 442) besitzen frisch gekochte und erkaltete H_2SO_4 und solche, welche seit einigen Wochen erkaltet ist, etwas verschiedene Molekularstruktur. Versetzt man z. B. Olivenöl mit 10 ccm frisch gekochter H_2SO_4, so ist die Temperaturerhöhung 42 bis 44°, während alte H_2SO_4 eine solche von 34.5° hervorbringt. Erhitzt man das Olivenöl gleichfalls vorher auf 300° und setzt dann frisch gekochte H_2SO_4 zu, so steigt die Temp. nur auf 34°, d. h. die Substanzen verhalten sich, als wären sie beide nicht erhitzt worden. Beim Vermischen von 10 ccm W. mit 10 ccm H_2SO_4 steigt die Temp. bei der frisch gekochten um 36°, bei der alten um 33°. — BERTHELOT (*Compt. rend.* **85**, (1877) 919; *J. B.* **1877**, 119) fand die Lösungswärme der frisch erwärmten oder längere Zeit aufbewahrten Säure stets identisch.

b) Schwefelsäuremonohydrat. H_2SO_4; SO_3, H_2O.

(Von manchen Autoren wird unter Monohydrat die Verb. H_2SO_4,H_2O verstanden; vgl. diese, S. 509.)

α) Darstellung. — Durch Abdampfen oder durch Destillation erhält man nicht das reine Hydrat, sondern eine etwas verdünntere Säure mit etwa $98^1/_3$ % H_2SO_4. — Dieselbe Mischung bleibt auch bei der Destillation rauchender Schwefelsäure zurück. MARIGNAC. Vgl. S. 489.

Reines Monohydrat erhält man entweder durch Zusatz einer gerade hinreichenden Menge SO_3 zu gewöhnlicher konz. H_2SO_4, oder indem man aus schwach rauchender Säure das überschüssige Anhydrid durch einen trockenen Luftstrom entfernt, C. SCHULTZ, oder durch Abkühlen von konz. H_2SO_4 oder sehr schwach rauchender Säure unter 0°, wobei sich Kristalle

abscheiden, die nach wiederholtem Umkristallisieren reines Schwefelsäurehydrat sind. Da die durch Schmelzen der Kristalle entstehende Fl. oft weit unter ihrem Erstarrungspunkte fl. bleibt, so muß man beim Umkristallisieren, um das Erstarren zu befördern, das jedesmalige Schmelzen schon dann beenden, wenn noch einige ungeschmolzene Kristalle übrig sind. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **39** (1853) 184; *J. B.* **1853**, 324). — Bei 98 %iger H_2SO_4 genügt Abkühlen auf etwas unter 0°; aus 96 bis 97 %iger Säure kann durch Erkalten auf —10° und Einwerfen von Monohydratkristallen die Kristallisation eingeleitet werden. LUNGE. — Man berechnet die in konz. H_2SO_4 enthaltene Menge W. und fügt soviel eines neutralen durch Erhitzen seines Kristallwassers beraubten Salzes (Sulfat, Phosphat) hinzu, als nötig ist, um die berechnete Menge W. durch erneute Kristallisation zu binden. RICKMANN (*D. R.-P.* 45723 (1888); *Ber.* **22**, (1889) R. 38). Siehe a. CHEM. FABRIK GRIESHEIM (*D. R.-P.* 24402 (1883)).

β) *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Schmelzpunkt.* — Reines Monohydrat ist bei gewöhnlicher Temp. eine wasserhelle, ölartige Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu hexagonalen, CAMERON u. MACALLAN (*Proc. R. S.* **46**, (1889) 13; *J. B.* **1889**, 389) Kristallen erstarrt, die bei + 10.5°, MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **39**, (1853) 184); zwischen + 10.1 und 10.6°, MENDELEJEFF u. PAWLOW (*Ber.* **17**, (1884) 302); bei 10.5°, THILO (*Chem. Ztg.* **16**, (1893) 1688); PICTET (*Compt. rend.* **119**, (1894) 642) schmelzen. — Bleibt oft noch unterhalb 0° flüssig, selbst bei Schütteln, erstarrt aber sofort beim Einbringen einer kleinen Menge kristallisierter Säure unter Erhöhung der Temp. auf 10.5°. MARIGNAC.

2. *Spezifisches Gewicht.* — 1.854 bei 0°; 1.842 bei 12°; 1.834 bei 24° gegen W. von denselben Tempp., MARIGNAC; 1.857 bei 0°, KOLB (*Polyt. J.* **209**, (1873) 268; *J. B.* **1873**, 205). Die von KOLB benutzte Säure war nach sorgfältigem Reinigen durch Zusatz von SO_3 zur möglichst eingedampften Säure und Vertreibung des Ueberschusses durch Erwärmen auf 200° dargestellt; sie enthielt 99.95 % H_2SO_4. — Nach SCHERTEL (*J. prakt. Chem.* **26**, (1882) 246; *J. B.* **1882**, 40) hat das reine Monohydrat bei 0° das spez. Gew. 1.854; sowohl die etwas verdünntere als auch die konzentrierten Säuren haben ein größeres spez. Gew.:

Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Spez. Gew. bei 0°	Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Spez. Gew. bei 0°
80.4	98.50	1.8570	81.86	100.28	1.8548
80.54	98.66	1.8575	82.10	100.57	1.8577
81.00	99.23	1.8558	82 55	101.13	1.8640
81.10	99.35	1.8550	82.97	101.64	1.8722
81.63	100.00	1.8540			

Auch nach F. u. W. KOHLRAUSCH, LUNGE u. NAEF (*Ber.* **16**, (1883) 953; *Chem. Ind.* **1883**, 37), MENDELEJEFF (*Prot. d. russ. phys.-chem. Ges.* **1884**. 1, 455; *Ber.* **15**, (1884) 2536 und R. 302; *J. B.* **1884**, 76) kommt dem Hydrat H_2SO_4 das Minimum der Dichtigkeit zu; nach KOHLRAUSCH (*Ann.* (*Wied.*) **17**, (1882) 82) entspricht dieses einer Säure von 99.45 % H_2SO_4.

Dichte bei 15°, bezogen auf W. von 4°: 1.8389 MARIGNAC (1853); 1.8372 MARIGNAC (1870); 1.8372 F. KOHLRAUSCH (1876 und 1878); 1.8378 SCHERTEL (1882); 1.8452 W. KOHLRAUSCH (1882); 1.8384 LUNGE u. NAEF (1883); 1.8371 MENDELEJEFF u. PAWLOW (1884); 1.8384 RICHMOND (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 479); 1.842 PICTET (*Compt. rend.* **119**, (1894) 642).

Spez. Gew. bei 0°, bezogen auf W. von 4°, im luftleeren Raum = 1.8528. MENDELEJEFF (*Ber.* **19**, (1886) 379); bei 23°, reduziert auf den luftleeren Raum = 1.82730, NASINI (*Ber.* **15**, (1884) 2885).

3. *Verhalten an der Luft und beim Erhitzen.* — Raucht bei gewöhnlicher Temp. nicht an der Luft, beginnt aber beim Erwärmen auf 30 bis 40°

zu rauchen. MARIGNAC. Raucht schon bei 18 bis 20° schwach, aber deutlich. LUNGE u. NAEF (*Polyt. J.* 248, (1883) 91; *Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* 7, (1883) 419; *J. B.* **1883**, 52). — Dissoziiert bereits bei 0° ein wenig, SCHERTEL (*J. B.* **1882**, 40); dissoziiert bei mäßiger Wärme, gibt SO_3 ab und hinterläßt 98-prozentige Säure, LUNGE (*Engl. Pat.* **96**; *Ber.* **18**, (1884) R. 89); dissoziiert beim Erwärmen in SO_3 und Säure von der Zus. $12H_2SO_4, H_2O$. ASTON u. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* (*London*) **65**, (1894) 170). — Bei 290° beginnt das Sieden; die Temp. steigt aber rasch weiter bis die Entwicklung von SO_3-Dämpfen aufgehört hat (vgl. unten), worauf die Fl. die Zus. $H_2SO_4, {}^1/_{12}H_2O$ und den festen Siedepunkt von 338° besitzt. MARIGNAC.

4. *Brechungsindex.* — Für Natriumlicht = 1.4284; $v = \frac{R}{n^2(n^2-1)} = 0.116$. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 5; *J. B.* **1877**, 190). Brechungsindex für die rote Wasserstofflinie $H_\alpha = 1.42659$; für die grüne Wasserstofflinie $H_\beta = 1.43353$; für die violette Wasserstofflinie $H_\gamma = 1.43745$; für die gelbe Natriumlinie D = 1.42922. NASINI (*Ber.* **15**, (1884) 2885).

5. *Elektrische und magnetische Eigenschaften.* — Zeigt ein Minimum des *elektrischen Leitvermögens*, KOHLRAUSCH (*Pogg. Ann.* **159**, (1876) 257); BIRON (*J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 171; *J. B.* **1899**, 429). Dasselbe besteht auch bei 0°. BOUTY (*Compt. rend.* **108**, (1889) 393). Siehe auch bei H_2SO_4, wss. Lsg. Die Leitfähigkeit beträgt für 100 bis 100.2-prozentige $H_2SO_4 = 7.6 - 10.06 \times 10^{-3}$. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 371; *C.-B.* **1902**, 1, 700). — Ein kleiner Zusatz von HNO_3 erhöht das Leitvermögen. Die Säure von der Zus. 65% H_2SO_4 (rein) + 35% HNO_3 (spez. Gew. = 1.48) leitet am schlechtesten. SSAPOSCHNIKOW (*Z. phys. Chem.* **51**, (1905) 609; *C.-B.* **1905**, 1, 1583). — Schwefelsäuredämpfe haben ein sehr geringes Leitvermögen. THOMSON (*J. B.* **1890**, 320). — Spezif. induktive Kapazität bei 10.4 bis 15.8° = 41.6. WEBER (*Arch. phys. nat.* [3] **29**, (1893) 571; *J. B.* **1893**, 208).

Die *magnetische Drehung der Polarisationsebene* des Natriumlichtes beträgt 0.247. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 5; *J. B.* **1877**, 190).

6. *Spezifische Wärme.* — Dieselbe beträgt (ausgedrückt in kleinen Kalorien) zwischen 16 und 20° = 0.3315; die Molekularwärme ist = 32.5 cal. MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* **39**, (1870) 217). — PFAUNDLER (*Ber.* **3**, (1870) 798) gibt folgende Tabelle:

Temp.	Spez. Wärme	Molekularwärme
22—80°	0.355 cal.	34.790 cal.
81—90	0.356 „	34.888 „
91—100	0.358 „	35.084 „
101—110	0.359 „	35.182 „
111—120	0.360 „	35.280 „
121—130	0.362 „	35.476 „
131—140	0.365 „	35.672 „
141—150	0.365 „	35.770 „
151—160	0.367 „	35.966 „
161—170	0.370 „	36.260 „

BIRON (*J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 171; *C.-B.* **1899**, 1, 1202) fand die Molekularwärme zwischen 18.7 und 21.7° im Mittel zu 32.88 cal.

7. *Bildungswärme.* —

	Für das fl. Hydrat:		Für das feste Hydrat:
	THOMSON (*Ber.* V, (1872) 172; *J. B.* **1872**, 66).	BERTHELOT (*Compt. rend.* **84**, (1877) 676).	BERTHELOT (*Annuaire pour l'an publié par le Bureau des Longitudes* 395; *J. B.* **1877**, 127).
(SO_2,O,H_2O) . .	+ 53.502 Kal.	+ 54.4 Kal.	—
(SO_2,O_2H_2) . .	+ 121.840 „	—	—
(SO_3,H_2O) . .	+ 21.320 „	+ 21.92 „	—
(S,O_3,H_2O) . .	+ 124.574 „	+ 124.000 „	+ 133.0
(S,O_4,H_2) . .	+ 192.910 „	+ 193.000 „	+ 202.0

8. *Lösungswärme.* —

Anzahl der zugemischten Mol. W.	% Gehalt des entstandenen Hydrates	Wärme per Gramm H_2SO_4	Wärme per Molekül		
		nach PFAUNDLER (*Wien. Acad. Ber.* [2] **71**, (1875) 155).		nach THOMSEN (*Ber.* **3**, (1870) 496).	nach FAVRE et QUAILLARD (*Compt. rend.* **50**, (1860) 1150).
1/2	91.588	0.03741 Kal.	3.66618 Kal.	—	3.544 Kal.
1	84.483	0.06914 „	6.77572 „	6.272 Kal.	6.507 „
1 1/2	78.400	0.08857 „	8.67986 „	—	—
2	73.134	0.10202 „	9.99796 „	9.364 „	9.751 „
2 1/2	68.531	0.11179 „	10.95542 „	—	—
3	64.474	0.12025 „	11.78450 „	11.108 „	11.593 „
4	57.647	0.13120 „	12.85760 „	—	12.750 „
5	52.128	0.13839 „	13.56222 „	13.082 „	13.642 „
6	47.578	0.14689 „	14.39522 „	—	14.396 „
119	4.37	0.18051 „	17.68998 „	—	—

Nach THOMSON (*Ber.* **3**, (1870) 496) beträgt die Lösungswärme für $H_2SO_4,\alpha H_2O$:

α	$H_2SO_4,\alpha H_2O$	α	$H_2SO_4,\alpha H_2O$
1	6.272 Kal.	99	16.850 Kal.
2	9.364 „	199	17.056 „
3	11.108 „	499	17.304 „
5	13.082 „	799	17.632 „
9	14.940 „	1599	17.848 „
19	16.248 „	∞	17.994 „ (berechnet)
49	16.676 „		

BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, (1873) 27; *J. B.* **1873**, 77) gibt als Wärmeentw. beim Lösen von H_2SO_4 in 50 bis 100 T. W. für das kristallisierte Hydrat 10.06 Kal., für das fl. Hydrat 16.92 Kal. an. — Nach ROUSSEAU u. TITE (*Compt. rend.* **113**, (1891) 191; *J. B.* **1891**, 563) steigt die Lösungswärme mit der Temp. von + 16.06 Kal. bei 8° bis 18.46 Kal. bei 100°. — Die Wärmemenge, die 1 Mol. H_2SO_4 beim Vermischen mit α Mol. H_2O entwickelt, läßt sich berechnen nach: $R\alpha = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} C$ (β und C sind Konstanten; C ist die Wärmeentw., die für $\alpha = \infty$ oder unendliche Verdünnung eines Moleküls H_2SO_4 mit W. eintreten würde, = 17.994 Kal.; β berechnet sich zu 0.0018615 Kal.). THOMSON (a. a. O. und *Pogg. Ann.* **90**, (1853) 274). — Nach PFAUNDLER ist C = 17.920 Kal., β = 0.001588 Kal.; die größte Temperaturerhöhung beträgt 159° und entsteht beim Mengen von 1 Mol. H_2SO_4 mit 1.84 Mol. H_2O oder von 1 Gewichtsteil H_2SO_4 mit 0.338 Gewichtsteilen W. — Diese Gleichungen nehmen keine Rücksicht auf die Temp. Die Veränderung der Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von H_2SO_4 mit W. zwischen den Tempp. t und T kann ausgedrückt werden durch $U - V = (c + c_1 - c_2)(T - t)$; c, c_1, c_2 = molekulare spez. Wärmen der Komponenten und des Gemisches. BERTHELOT (*Compt. rend.* **85**, (1877) 651). — Anschließend an KIRCHHOFF stellte CROULLEBOIS (*Compt. rend.* **85**, (1877) 617) für die Wärmemenge Q, die beim Hinzufügen einer Wassermenge x bis x_0 frei wird, die Formel auf: $Q = L\int_{x_0}^{x}\left(1 - \frac{\frac{df}{dt}}{\frac{dF}{dt}}\frac{F}{f}\right)dx$; f und F = Tension des Dampfes, bzw. der Lsg.; t = Temp. — Nach BERTHELOT entsprechen derartige Berechnungen nicht völlig den Tatsachen.

Wärmeentw. beim Mischen mit den höheren Hydraten, PFAUNDLER (*Ber.* **3**, (1870) 799):

H_2SO_4 + H_2SO_4,H_2O	...	+ 0.708 Kal.
„ + „ 2 „	...	+ 3.528 „
„ + „ 3 „	...	+ 5.614 „
„ + „ 4 „	...	+ 7.365 „
„ + „ 5 „	...	+ 8.252 „

Das fl. Monohydrat absorbiert beim Mischen mit $18H_2O$ in festem Zustande (Schnee) 8.05 Kal. und erzeugt beim Ausgang von 0° eine Temp. von —23.7°. Durch Mischen von drei T. Schnee und einem T. fl. H_2SO_4, die 1/5 ihres Gewichtes W. enthält (ungefähr dem Monohydrat entsprechend), soll eine Kälte von —32.5° erzeugt werden können. Würde man die Materialien vorher auf —7° abkühlen, so würde die Temp. auf —51° sinken. BERTHELOT (*Compt. rend.* 78, (1874) 1173; *J. B.* **1874**, 86).

9. *Molekulargewicht* = 98.08. — Radius der Molekularwirkungssphäre r.10^{-8} mm = 718. DE HEEN (*Bull. Acad. Belg.* [3] **23**, (1892) 235; *J. B.* **1892**, 52). — Der Körper H_2SO_4 ist eine bestimmte chemische Verb., denn er zeigt ein Minimum des spez. Gewichtes, Maximum des elektrischen Leitvermögens und bei schwachem Erwärmen SO_3-Entwicklung. MANDELEJEFF (*Prot. d. russ. phys. chem. Ges.* **1884**, 1, 455; *Ber.* **17**, (1884) R. 304). — Die Formel H_2SO_4 repräsentiert ein Anhydrid, da dieses „Hydrat" nach MARSH (*J. B.* **1890**, 2193) nicht auf Lackmus wirkt und ferner unfähig ist, Salze zu bilden. HUGHES (*Phil. Mag.* [5] **33**, (1892) 471; *J. B.* **1892**, 548).

			MARIGNAC. Mittel.
SO_3	80	81.63	81.52
H_2O	18	18.37	18.48
H_2SO_4	98	100.00	100.00

MOISSAN (*Traité de Chimie* **1904**, 1. Bd., 379).
S = 32.69
O = 65.26
H = 2.05
100.00

	Vol.	Spez. Gew.	H. DEVILLE u. TROOST.	BINEAU.
Schwefeldampf	1	2.2113	Bei 440°.	
Sauerstoffgas	4	4.4226		
Wasserstoffgas	2	0.1385		
2 Vol. Schwefelsäureanhydrid- + 2 Vol. Wasserdampf . . .	4	6.7724		
	1	1.6931	1.74	2.155

c) Schwefelsäuredihydrat. H_2SO_4,H_2O; $SO_3,2H_2O$.

Doppeltgewässerte Schwefelsäure, Tetrahydroxylschwefelsäure, H_4SO_5, $SO(OH)_4$; auch *Eisöl* genannt. — Wird auch als *Monohydrat* bezeichnet; dementsprechend verstehen manche Autoren unter Di- und Trihydrat die Verbb. $H_2SO_4,2H_2O$ und $H_2SO_4,3H_2O$, die weiter unten als Tri- und Tetrahydrat angeführt sind.

α) Darstellung. — Kristallisiert in der Kälte aus konz. H_2SO_4, die mit etwas W. versetzt wurde. Man saugt von der Mutterlauge ab und trocknet auf porösen Thonplatten. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 58, (1849) 13; *J. B.* **1849**, 249), MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **39**, (1853) 184). — Aus [etwas wäßriger?] konz. H_2SO_4 schieden sich in der Kälte Kristalle dieser Verb. mit anhängendem Monohydrat aus, die beim Schmelzen eine Fl. von 1.788 spez. Gew. bei 17.5° mit 72.1 % SO_3 gaben. POHL (*Wien. Akad. Ber.* **12**, (1854) 89; *J. B.* **1854**, 307). — Auf das Bestehen selbst in fl. Zustande kann schon aus thermischen Gründen geschlossen werden. Denn wenn man nach FAVRE u. QUAILLARD (*Compt. rend.* 50, (1860) 1150; *J. B.* **1860**, 34) 1 Mol. H_2SO_4 nach und nach mit 1/8, 1/4 . . . Mol. W. mischt, sind bis zum Zusatz von 1 Mol. H_2O die Wärmeentwicklungen proportional der Wassermenge, während darüber hinaus die Werte rasch abnehmen. Auch Dampfspannung und Wärmekapazität weisen auf die Existenz hin. BERTHELOT (*Compt. rend.* 78, (1874) 716; *C.-B.* **1874**, 284; *J. B.* **1874**, 82). Näheres s. „Hydrate in wss. Lösung", S. 513. — PERKIN (*J. Chem. Soc.* (*London*) **49**, (1886) 777; *Ber.* **17**, (1886) R. 809) schließt aus der Veränderung der Molekularrotation der H_2SO_4 beim Mischen mit W., die hierbei um ebensoviel abnimmt wie die Molekularrotation der Fettsäureanhydride bei der Vereinigung mit H_2O, auf die B. von H_4SO_5. — Krisallisiert häufig im Winter in Schwefelsäureballons aus, wodurch diese dann gesprengt werden. —

β) Eigenschaften. — Wasserhelle, große, sechsseitige Säulen mit sechs Flächen zugespitzt, MARIGNAC; GRAHAM; klinorhombische Prismen. PIERRE u. PUCHOT (*Compt. rend.* 78, (1874) 940; *Ber.* 7, (1874) 595).

1. *Spezifisches Gewicht.* — Im kristallisierten Zustande bei 0°: 1.951, BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 337); in fl. Zustande: 1.780,

CHAPTAL; 1.784, WACKENRODER; 1.7858, JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 349); 1.792 bei 0°, BINEAU; 1.7943 bei 0°, bezogen auf W. von 4° im luftleeren Raum, MENDELEJEFF (*Ber.* **19**, (1886) 379); 1.783 bei 10°, TJADEN-MODDERMANN (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 218); 1.777, PICTET (*Compt. rend.* **119**, (1894) 642; *C.-B.* **1894**, 2, 961).

2. *Gefrier- und Schmelzpunkt.* — Gefrierpunkt: + 8°, bleibt aber in geschlossenen Röhren oft noch bei — 35 bis 40° flüssig, JACQUELAIN; über + 7.5°, DALTON; + 4°, WACKENRODER; + 7.5°, PIERRE u. PUCHOT; + 8.81°, PFAUNDLER u. SCHNEGG (*Wien. Acad. Ber.* (2. Abt.) **71**, (1875) 351; *J. B.* **1874**, 23); + 8°, LUNGE (*Ber.* **7**, (1874) 595; *Compt. rend.* **78**, (1874) 940); + 3.5°, THILO (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 1688; *C.-B.* **1893**, 1,8); + 3.5°, PICTET (*Compt. rend.* **119**, (1894) 642; *C.-B.* **1894**, 2, 961); + 8.55°, KONOWALOFF (*J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 353; *J. B.* **1898**, 62). — Nach HILLMAYR (*Monatsh. Chem.* 18, (1897) 27) kann der Gefrierpunkt von H_2SO_4 durch Zusatz von W. nicht auf + 4° gebracht werden. — Schmelzpunkt der Kristalle: + 8.5°, MARIGNAC; + 8°, WACKENRODER; + 7.5°, PIERRE u. PUCHOT; + 8°, TJADEN-MODDERMANN (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 218; *Ber.* **15**, (1882) 1193).

3. *Verhalten beim Erhitzen.* — Bei 205 bis 210° tritt Zersetzung in H_2SO_4 und H_2O ein; jedoch unter gleichzeitiger Verflüchtigung von etwas H_2SO_4; bei 338°, dem Siedep. der konz. H_2SO_4, verflüchtigt sich die zurückbleibende konz. H_2SO_4. GRAHAM.

4. *Spezifische Wärme.* — Beträgt 0.448; Molekularwärme = 0.052 Kal., PFAUNDLER. — Nach BIRON (*J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 171; *C.-B.* **1899**, 1, 1202) ist die Molekularwärme gleich der Summe der Wärme des Monohydrates und der des W. und beträgt zwischen 18.8° und 21.8° im Mittel 0.05117 Kal. —

5. *Schmelzwärme.* — 3.68° Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 716; *Ber.* **7**, (1874) 482; *J. B.* **1874**, 82); 3.42° und 3.536 Kal., HAMMERL (*Wien. Acad. Ber.* (2. Abt.) **72**, (1875) 11; *J. B.* **1875**, 86).

6. *Lösungswärme.* — H_2SO_4,H_2O (fest) + 400 Mol. W. . . . + 7.12 Kal.; H_2SO_4,H_2O (fl.) + 400 Mol. W. . . . 10.80 Kal., BERTHELOT; H_2SO_4,H_2O (fl.) + 1600 Mol. W. . . . + 11.58° Kal., THOMSON (*Ber.* **6**, (1873) 713). Die Wärmemenge, welche beim Verdünnen von H_2SO_4,H_2O, bis die Lsg. die Zus. $H_2SO_4,5H_2O$ hat, entwickelt wird, beträgt für 1 g H_2SO_4,H_2O 0.05949 Kal., KONOWALOFF (*J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 353; *J. B.* **1898**, 62). — PFAUNDLER (*Ber.* **3**, (1870) 799) fand folgende Werte:

$H_2SO_4,H_2O + H_2O$ . . .	+ 3.305 Kal.	$H_2SO_4,H_2O + 4H_2O$ . . .	+ 6.966 Kal.
„ + 2 „ . . .	+ 4.815 „	„ + 5 „ . . .	+ 7.680 „
„ + 3 „ . . .	+ 6.077 „	„ + n „ . . .	+ 10.921 „

Die Wärmeentwicklung beim Mischen von H_2SO_4,H_2O mit H_2SO_4 beträgt nach PFAUNDLER: $H_2SO_4 + H_2SO_4,H_2O$ . . . + 0.708 Kal., und beim Mischen mit den höheren Hydraten:

$H_2SO_4,H_2O + H_2SO_4,2H_2O$ . . .	+ 0.272 Kal.	$H_2SO_4,H_2O + H_2SO_4,4H_2O$ . . .	+ 2.308 Kal.
„ + „ 3 „ . . .	+ 1.794 „	„ + „ 5 „ . . .	+ 2.664 „

Beim Vermischen von drei T. kristallisierten Dihydrates mit acht T. Schnee oder gestoßenen Eises sinkt die Temp. auf — 26.2°; bei fl. Dihydrat auf — 19.5°. PIERRE u. PUCHOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 940; *Ber.* **7**. (1874) 595; *J. B.* **1874**, 200). Nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1173; *Monit. sci.* [3] **4**, (1874) 586; *Polyt. J.* **213**, (1874) 239; *Pharm. J. Trans.* [3] **5**, (1874) 202: *C.-B.* **1874**, 347; *J. B.* **1874**, 86) ist die Wärmeabsorption beim Mischen mit Schnee gleich der Summe der Wärmeeffekte beim Schmelzen des Dihydrates, beim Schmelzen von Eis und bei der Verbindung beider Flüssigkeiten:

Schmelzen von H_2SO_4,H_2O . . .	— 3.680 Ka
„ „ $17H_2O$ . . .	— 24.310 „
Verb. von H_2SO_4,H_2O mit $17H_2O$ . . .	+ 9.960 „
Wärmeeffekt	— 18.030 Kal.

Die Temperaturerniedrigung beträgt —52.6° bei einer Anfangstemp. von 0°; für jeden Grad, in den die Anfangstemp. niedriger als 0° liegt, vermehrt sich die absorbierte Wärmemenge um ungefähr 1/110.

7. *Bildungswärme.* — H_2SO_4 (fest) + H_2O (fest) ... H_2SO_4,H_2O (fest) ... + 7.5 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 716; *Ber.* **7**, (1874) 482); .. + 6.533 Kal., PICKERING (*Phil. Mag.* [5] **39**, (1895) 510; *J. B.* **1895**, 211). — H_2SO_4 (fl.) + H_2O (fl.) = H_2SO_4,H_2O (fl.) ... + 6.507 Kal., FAVRE u. QUAILLARD (*Compt. rend.* **50**, (1860) 1150); ... + 6.272 Kal., THOMSON (*Ber.* **3**, (1870) 496); ... + 6.12 Kal., BERTHELOT; ... + 6.77572 Kal., PFAUNDLER (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **71**, (1875) 155); ... + 6.667 Kal., PICKERING. — H_2SO_4 (fl.) + H_2O (fl.) = H_2SO_4,H_2O (fest) ... + 9.0 Kal. BERTHELOT (*Annuaire pour l'an publié par le Bureau des Longitudes 395*).

8. *Dampfspannung.* — Wächst zwischen 0° und 50° von 0.1 mm auf 0.6 mm. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 173); beträgt bei

143.3	176.6	198	204.5°
54.6	254	585.2	711.1 mm Quecksilber.

TATE (*Phil. Mag.* [4] **26**, (1863) 502).

9. *Elektrisches Leitvermögen.* — $H_2SO_4.H_2O$ zeigt bei gewöhnlicher Temp. ein Minimum des elektrischen Leitvermögens. KOHLRAUSCH (*Ann.* (*Wied.*) **159**, (1876) 257); KLAASSEN (*Ann.* (*Wied.*) *Beibl.* **16**, (1892) 378). Dasselbe besteht auch bei 0°. BOUTY (*Compt. rend.* **108**, (1889) 392).

10. *Zusammensetzung.* —

	THILO; PICTET; PFAUNDLER u. SCHNEGG
H_2SO_4	84.48 %
H_2O	15.52 %
SO_3	68.97 %
H_2O	31.03 %

Nach TEPLOW (*J. russ. phys. Ges.* **1888**. Anhang 1—12; *Ber.* 22, (1889) R. 2) ergibt das Prinzip der Schwingungsknotentheorie nicht die Zus. H_2SO_4,H_2O, sondern $H_2SO_4 + {}^{35}/_{36}H_2O$ oder $H_2SO_4 + {}^{19}/_{18}H_2O$.

11. *Konstitution*: $\overset{VI}{OS}(OH)_4$. — GRAHAM betrachtet das eine Mol. H_2O als basisches, das andere, loser gebundene als salinisches.

d) Schwefelsäuretrihydrat. $H_2SO_4,2H_2O$; $SO_3,3H_2O$.

Dreifachgewässerte Schwefelsäure, Perhydroxylschwefelsäure. (Wird auch als Trihydrat bezeichnet; vgl. unter H_2SO_4,H_2O, S. 509.)

α) Bildung. — 1. Nach URE findet bei der Verb. von einem Mol. SO_3 mit drei Mol. H_2O (wobei also Schwefelsäure und Wasser gleichviel Sauerstoff enthalten) die größte Kontraktion statt. Wenn 49 T. H_2SO_4 und 18 T. Wasser vor dem Mischen den Raum von 100 Vol. einnehmen, so beträgt dieser nach der Mischung nur noch 92.14 Vol. URE. Die größte Kontraktion entspricht nicht einer bestimmten atomistischen Verb., sondern einer Säure mit 75.5 % Anhydrid. BINEAU. — Das Maximum der Kontraktion entspricht nicht dem Trihydrat. PICKERING (*Chem. N.* **65**, (1892) 14). — 2. E. BOURGOIN (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, (1869) 433; *Compt. rend.* **70**, (1870) 191) schließt aus den Erscheinungen bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure, daß die am positiven Pol sich konzentrierende und der Zers. unterliegende Säure die Zusammensetzung $H_2SO_4,2H_2O$ habe, und daß in verdünnterer Säure immer dieses Hydrat in Lsg. enthalten sei.

β) Darstellung. — Durch Abkühlen einer Lsg. von der Zus. $H_2SO_4,2H_2O$ mit fl. Luft erhält man zunächst kleine Kristalle, dann eine glasartige, amorphe, muschelig zersplitternde Masse. Man läßt die Masse allmählich wieder auftauen, und erhält dann bei starkem Umrühren Kristalle. Hat man auf diese Weise Impfkristalle dargestellt, so genügt die Abkühlung auf —75° mittels einer Mischung von festem Kohlendioxyd und Aether, um durch Einwerfen eines Kristallfragmentes sofort die kristallisierte

Verb. zu erhalten. BIRON (*J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 517; *C.-B.* **1899**, 2, 467).

γ) *Eigenschaften.* 1. *Spezifisches Gewicht.* — Das spezifische Gewicht des nach α) erhaltenen Gemisches beträgt 1.6321, GRAHAM; 1.6746, JACQUELAIN; 1.665 bei 0° BINEAU; 1.6655 bei 0° bezogen auf W. von 4° und luftleeren Raum, MENDELEJEFF (*Ber.* **19**, (1886) 379); 1.650, PICTET (*Compt. rend.* **119**, (1894) 642; *C.-B.* **1894**, 2, 961). Der dem Trihydrat sich nähernden Zusammensetzung einer H_2SO_4-Lsg. entsprechen das Maximum des Differentialquotienten $\frac{ds}{dp}$ (s = spezif. Gew.; p = Druck), das Maximum der Konzentration auf 100 Vol. der Lsg. bei Tempp. von 0° bis 100°, das Maximum der Wärmemenge auf 100 Vol. der Lsg. und der Temperaturerhöhung, die beim Vermischen von H_2SO_4 und W. erreicht werden. MENDELEJEFF (*Ber.* **19**, (1886) 400). Siehe a. TEPLOW (*J. russ. phys. Ges.* **1888**, Anhang 1—12; *Ber.* 22, (1889) R. 2). — Vgl. Hydrate in wss. Lsg., S. 513.

2. *Siedepunkt.* — Zwischen 193 und 199° verliert das dieser Zusammensetzung entsprechende Gemisch Wasser, frei von Säure, und wird genau zu H_2SO_4,H_2O. GRAHAM. — Es siedet zwischen 163 und 170°. LIEBIG. —

3. *Gefrierpunkt.* — Liegt bei —70°. THILO (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 1688; *C.-B.* **1893**, 1, 8); PICTET (*Compt. rend.* **119**, (1894) 642; *C.-B.* **1894**, 2, 961); bei —38.9°, BIRON. —

4. Die *magnetische Drehung der Polarisationsebene* des Natriumlichtes beträgt 0.286. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 5; *J. B.* **1877**, 190). —

5. *Spezifische Wärme.* — Beträgt 0.470; die Molekularwärme beträgt 0.063 Kal.; PFAUNDLER (*J. prakt. Chem.* **101**, (1867) 507). —

6. *Lösungswärme* in W. und Schwefelsäure. — Nach PFAUNDLER (*Ber.* **3**, (1870) 799).

$H_2SO_4,2H_2O$	+ H_2O . . .	+ 1.510 Kal.	$H_2SO_4,2H_2O$	+ H_2SO_4,H_2O . . .	+ 0.272 Kal.
„	+ 2 „ . . .	+ 2.772 „	„	+ „ 3 „ . . .	+ 0.266 „
„	+ 3 „ . . .	+ 3.661 „	„	+ „ 4 „ . . .	+ 0.248 „
„	+ 4 „ . . .	+ 4.376 „	„	+ „ 5 „ . . .	—
„	+ n „ . . .	+ 7.617 „	„	+ „ 6 „ . . .	+ 1.169 „
„	+ H_2SO_4 . . .	+ 3.528 „			

7. *Bildungswärme.* — H_2SO_4 (fl.) + $2H_2O$ (fl.) = $H_2SO_4,2H_2O$ (Lsg.) . . . + 9.751 Kal., FAVRE u. QUAILLARD (*Compt. rend.* **50**, (1860) 1150); . . . + 9.364 Kal., THOMSON (*Ber.* **3**, (1870) 496; *Thermochem. Unterss.* Bd. 3, 57); . . . + 9.99796 Kal., PFAUNDLER (*Wien. Akad. Ber.* (2. Abt.) **71**, (1875) 155; *J. B.* **1875**, 60).

8. *Zusammensetzung.*

		THILO.	PICTET.	PFAUNDLER.
H_2SO_4	73.13%	73.08%	73.08%	73.134%
$2H_2O$	26.87%			
	100.00			

9. *Konstitution.* — Soll nach KOSMANN (*Ztschr. Deutsch. Geol. Ges.* **1891**, 267; *C.-B.* **1891**, 2, 370; *J. B.* **1891**, 114) $S(OH)_6$ sein, und das Trihydrat soll eine „3-basische" Säure vorstellen.

e) Schwefelsäuretetrahydrat. $H_2SO_4,3H_2O$; $SO_3,4H_2O$. (Wird auch als Trihydrat bezeichnet; vgl. H_2SO_4,H_2O, S. 509.)

PICKERING (*J. Chem. Soc.* (*London*) **1890**, 331; *Ber.* **23**, (1890) R. 376) schließt aus der Gefrierpunktskurve von Schwefelsäurelsgg. auf die Ausscheidung eines Tetrahydrates. — Der Schmelzpunkt liegt bei —25°, wird durch Beimengung geringer Mengen W. oder H_2SO_4 auf ca. —70° erniedrigt, PICKERING. — BIRON (*J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 517; *C.-B.* **1899**, 2, 467) fand den Gefrierpunkt bei —69°.

Brechungsindex der dieser Zusammensetzung entsprechenden Lösung: n = 1.4054; $v = \frac{R}{n^2(n^2-1)} = 0.149$. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 5; *J. B.* **1877**, 190).

Lösungswärme in Wasser und Schwefelsäure. — Nach Pfaundler (*Ber.* 3, (1870) 799):

$H_2SO_4,3H_2O$	$+ H_2O$ ...	$+1.262$ Kal.
„	$+2H_2O$ ...	$+2.157$ „
„	$+3H_2O$ ...	$+2.866$ „
„	$+nH_2O$ ...	$+6.106$ „
„	$+ H_2SO_4$ ...	$+5.614$ „
„	$+ H_2SO_4,H_2O$ ...	$+1.794$ „
„	$+ H_2SO_4,2H_2O$ ...	$+0.266$ „

Bildungswärme. — H_2SO_4 (fl.) $+ 3H_2O$ (fl.) $= H_2SO_4,3H_2O$ (Lsg.) ... $+$ 11.593 Kal., Favre u. Quaillard (*Compt. rend.* 50, (1860) 1150); ... $+$ 11.108 Kal., Thomsen (*Ber.* 3, (1870) 496); ... $+$ 11.7845 Kal., Pfaundler (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) 71, (1875) 155; *J. B.* 1875, 60).

f) Hydrate in wäßriger Lösung; höhere Hydrate.

Thomsen (*Ber.* 3, (1870) 496; *Thermochem. Unters.* Bd. 3, 57; *Pogg.* 90, (1853) 261) schließt aus seinen Untersuchungen, daß eine Schwefelsäurelösung stets nur das Monohydrat enthält (welches auch von Perkin (*J. Chem. Soc.* 49, (1886) 777; *Chem. N.* 54, (1886) 203; *J. B.* 1886, 314) als einziges Hydrat angenommen wird), während Berthelot (*Compt. rend.* 78, (1874) 716) auf Grund gleicher Versuche höhere Hydrate als wahre chemische Verbb. in der Lsg. annimmt. — Pfaundler u. Schnegg (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) 71, (1875) 155 und 351; *J. B.* 1874, 23; 1875, 60) folgern aus den Erstarrungspunkten, daß jede konz. Schwefelsäurelösung als gegenseitige Lsg. des Mono- und Dihydrates zu betrachten sei. — Versuche über Gefrierpunktsdepression führten Pickering (*Chem. N.* 60, (1889) 46 und 64; *Z. physik. Chem.* 7, (1891) 378; *Ber.* 25, (1892) 1099 und 1314) und Pictet (*Compt. rend.* 119, (1894) 642) zur Annahme zahlreicher Hydrate. — Mendelejeff (*Z. physik. Chem.* 1, (1887) 274) stellte die Zunahme des spezifischen Gewichtes s verschiedener Schwefelsäurelösungen mit dem Prozentgehalt an H_2SO_4 p fest und schloß aus den Bruchstellen der erhaltenen Kurve des Differentialquotienten $\frac{ds}{dp}$ auf die Existenz der Hydrate H_2SO_4; H_2SO_4,H_2O; $H_2SO_4,2H_2O$, sowie (weniger sicher) derjenigen: $H_2SO_4,6H_2O$ und $H_2SO_4,150H_2O$ (vgl. auch S. 521). Untersuchungen über die Lösungswärme und Volumverhältnisse hatten Mendelejeff (*Ber.* 19, (1886) 379; *J. B.* 1886, 218) zur Annahme der beiden Hydrate $H_2SO_4,2H_2O$ und $H_2SO_4,100H_2O$ geführt. — Dieselben Hydrate und noch ein solches von der Zus. $H_2SO_4,24H_2O$ fand Crompton (*J. Chem. Soc.* 53, (1888) 116; *Chem. N.* 56, (1887) 255; *J. B.* 1888, 378) aus dem Verlauf der Kurve des zweiten Differentialquotienten des elektrischen Leitvermögens nach dem Prozentgehalt $\frac{d^2K}{dp^2}$. Siehe auch Bouty (*Compt. rend.* 98, (1884) 140; 108, (1889) 393). — Dagegen hatte Bourgoin (*Bull. Soc.* (*Paris*) [2] 12, (1869) 433) aus der Elektrolyse gefolgert, daß in Schwefelsäurelösungen von der Zus. H_2SO_4,H_2O bis $H_2SO_4,250H_2O$ die Schwefelsäure nur als Orthohydrat $S(OH)_6$ (Trihydrat) vorhanden sei — Ostwald (*J. prakt. Chem.* [2] 31, (1885) 433; *J. B.* 1885, 271) gibt an, daß nach dem molekularen Leitvermögen überhaupt keine Hydratbildung anzunehmen sei. — Nach Engel (*Compt. rend.* 104, (1887) 506; *Bull. Soc.* (*Paris*) [2] 47, (1887) 497; *Ber.* 20, (1887) R. 197) existiert auch das Hydrat $H_2SO_4,12H_2O$, da die Löslichkeit von Sulfaten, die keine sauren Salze bilden, durch H_2SO_4 vermindert wird in einer Weise, als ob jedes Aequivalent H_2SO_4 zwölf Aequivalente W. fixiert und dieselben verhindert, als Lösungsmittel zu fungieren. — Optische Untersuchungen über Schwefelsäurehydrate führten van der Willigen (*Arch. néerland.* 3, (1868) 122), Pickering (*J. Chem. Soc.* 63, (1893) 99; *Chem. N.* 66, (1893) 277; *C.-B.* 1893, 1, 4), Féry (*Compt. rend.* 115, (1892) 1309; *J. B.* 1892, 476) gleichfalls zur Annahme verschiedener Hydrate. — Siehe auch bei Brechungsindex und magnetischer Drehung der Polarisationsebene des Lichtes.

Schneider (*Monatsh.* 11, (1890) 166) bestimmte die Dichte des Hydratwassers der H_2SO_4 und schloß daraus auf die Existenz von nur zwei Hydraten. Zu derselben Schlußfolgerung kam Jones (*Am. Chem. J.* 16, (1894) 1; *Z. physik. Chem.* 13, (1894) 419; *C.-B.* 1894, 1, 455). Derselbe fand aus den Gefrierpunktsdifferenzen bei Zusatz von H_2SO_4 zu einem Gemisch von 26.335 g reiner Essigsäure und wechselnden Mengen Wasser (0.068 bis 0.753 g), daß bei Anwesenheit von viel W. im Verhältnis zur Essigsäure ein Zusatz von $^1/_2$ Aequivalent H_2SO_4 einen Teil des W. frei läßt, einen Teil als Dihydrat H_2SO_4,H_2O bindet, bis bei Zusatz von einem Aequivalent H_2SO_4 zu einem Aequiv. H_2O die Verb. vollständig ist. Bei weniger als $^1/_2$ Aequiv. H_2SO_4 bildet sich teilweise das Trihydrat $H_2SO_4,2H_2O$, teilweise sind H_2SO_4 und W. ungebunden infolge der dissoziierenden Wrkg. der Essigsäure. Bei $^1/_{10}$ Aequiv. H_2SO_4 verbindet sich jedes Molekül mit W. zu $H_2SO_4,2H_2O$, dem normalen Hydrat. Ist die Menge des W. gering im Verhältnis zur Essigsäure, wird erst dann das W.

vollständig gebunden, wenn die Schwefelsäuremenge zwei Mol. überschreitet. Wenn unter denselben Bedingungen z. B. 1/5 Aequiv. H_2SO_4 anwesend ist, bleibt ein größerer Teil H_2SO_4 frei, der Rest verbindet sich mit W. nur zu dem Dihydrat H_2SO_4,H_2O. Kommen mehr als sieben Mol. W. auf ein Mol. H_2SO_4, so entspricht die Gefrierpunktsdifferenz nicht einmal mehr dem Dihydrat H_2SO_4,H_2O; es ist also stets freie H_2SO_4 vorhanden. Selbst bei größerem Ueberschuß von W. werden keine höheren Hydrate gebildet. Diese Annahme und die alleinige Existenz des Di- und Trihydrates (H_2SO_4,H_2O und $H_2SO_4,2H_2O$) wird bestätigt von Zaitschek, *Z. physik. Chem.* **24**, (1897) 1, auf Grund der Rk. zwischen H_2SO_4 und Alkohol; das Dihydrat geht durch Einw. von W. in das Trihydrat über; dieses erleidet durch W. keine Aenderung, sondern ist auch in verd. Lsgg. als Orthosäure enthalten.

g) Wäßrige Schwefelsäure.

Vitriolspiritus bei dem Verhältnis von 1 T. H_2SO_4 auf 3 bis 5 T. Wasser.

α) *Darstellung.* — Vgl. Bleikammer- und Kontaktverfahren (S. 493 und 497). — Auch durch Eingießen der konzentrierten Säure in Wasser, mit welchem H_2SO_4 in allen Verhältnissen vermischbar ist.

β) *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Spezifisches Gewicht.* — Spez. Gew. von Lösungen verschiedenen Prozentgehaltes an SO_3 und H_2SO_4, bzw. Prozentgehalt von Lösungen verschiedener Dichte. — Aeltere Tabellen vgl. Vauquelin (*Ann. Chim.* **76**, (1810) 260); Darcet (*Ann. Chim. Phys.* **1**, (1816) 198); Ure (*Schw.* **35**, (1822) 444); Bineau (*Ann. Chim. Phys.* [3] **26**, (1849) 124; *Ann.* **72**, (1849) 227; *J. B.* **1849**, 249).

Tabelle von Kolb (*Dingl.* **209**, (1873) 268):

Spez. Gew. bei 15°	° Baumé	% SO_3	% H_2SO_4	Spez. Gew. bei 15°	° Baumé	% SO_3	% H_2SO_4
1.000	0	0.7	0.9	1.308	34	32.8	40.2
1.007	1	1.5	1.9	1.320	35	33.9	41.6
1.014	2	2.3	2.8	1.332	36	35.1	43.0
1.022	3	3.1	3.8	1.345	37	36.2	44.4
1.029	4	3.9	4.8	1.357	38	37.2	45.5
1.037	5	4.7	5.8	1.370	39	38.3	46.9
1.045	6	5.6	6.8	1.383	40	39.5	48.3
1.052	7	6.4	7.8	1.397	41	40.7	49.8
1.060	8	7.2	8.8	1.410	42	41.8	51.2
1.067	9	8.0	9.8	1.424	43	42.9	52.8
1.075	10	8.8	10.8	1.438	44	44.1	54.0
1.083	11	9.7	11.9	1.453	45	45.2	55.4
1.091	12	10.6	13.0	1.468	46	46.4	56.9
1.100	13	11.5	14.1	1.483	47	47.6	58.3
1.108	14	12.4	15.2	1.498	48	48.7	59.6
1.116	15	13.2	16.2	1.514	49	49.8	61.0
1.125	16	14.1	17.3	1.530	50	51.0	62.5
1.134	17	15.1	18.5	1.540	51	52.2	64.0
1.142	18	16.0	19.6	1.563	52	53.5	65.5
1.152	19	17.0	20.8	1.580	53	54.9	67.0
1.162	20	18.0	22.2	1.597	54	56.0	68.6
1.171	21	19.0	23.3	1.615	55	57.1	70.0
1.180	22	20.0	24.5	1.634	56	58.4	71.6
1.190	23	21.1	25.8	1.652	57	59.7	73.2
1.200	24	22.1	27.1	1.671	58	61.0	74.7
1.210	25	23.2	28.4	1.691	59	62.4	76.4
1.220	26	24.2	29.6	1.711	60	63.8	78.1
1.231	27	25.3	31.0	1.732	61	65.2	79.9
1.241	28	26.3	32.2	1.753	62	66.7	81.7
1.252	29	27.3	33.4	1.774	63	68.7	84.1
1.263	30	28.3	34.7	1.796	64	70.6	86.5
1.274	31	29.4	36.0	1.819	65	73.2	89.7
1.285	32	30.5	37.4	1.842	66	81.6	100.0
1.297	33	31.7	38.8				

Die von KOLB aufgestellten Werte sind nach LUNGE nicht ganz zuverlässig und durch folgende Tabellen von LUNGE u. ISLER und LUNGE u. NAEF (*Z. angew. Chem.* **90**, (1890) 129) ersetzt worden:

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad BAUMÉ	Grad TWADDLE	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60 grädige Säure	Proz. 50 grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60 grädige Säure	50 grädige Säure
1.000	0	0	0.07	0.09	0.12	0.14	0.001	0.001	0.001	0.001
1.005	0.7	1	0.68	0.83	1.06	1.33	0.007	0.008	0.011	0.013
1.010	1.4	2	1.28	1.57	2.01	2.51	0.013	0.016	0.020	0.025
1.015	2.1	3	1.88	2.30	2.95	3.68	0.019	0.023	0.030	0.037
1.020	2.7	4	2.47	3.03	3.88	4.85	0.025	0.031	0.040	0.050
1.025	3.4	5	3.07	3.76	4.82	6.02	0.032	0.039	0.049	0.062
1.030	4.1	6	3.67	4.49	5.78	7.18	0.038	0.046	0.059	0.074
1.035	4.7	7	4.27	5.23	6.73	8.37	0.044	0.054	0.070	0.087
1.040	5.4	8	4.87	5.96	7.64	9.54	0.051	0.062	0.079	0.099
1.045	6.0	9	5.45	6.67	8.55	10.67	0.057	0.071	0.089	0.112
1.050	6.7	10	6.02	7.37	9.44	11.79	0.063	0.077	0.099	0.124
1.055	7.4	11	6.59	8.07	10.34	12.91	0.070	0.085	0.109	0.136
1.060	8.0	12	7.16	8.77	11.24	14.03	0.076	0.093	0.119	0.149
1.065	8.7	13	7.73	9.47	12.14	15.15	0.082	0.102	0.129	0.161
1.070	9.4	14	8.32	10.19	13.05	16.30	0.089	0.109	0.140	0.174
1.075	10.0	15	8.90	10.90	13.96	17.44	0.096	0.117	0.150	0.188
1.080	10.6	16	9.47	11.60	14.87	18.56	0.103	0.125	0.161	0.201
1.085	11.2	17	10.04	12.30	15.76	19.68	0.109	0.133	0.171	0.213
1.090	11.9	18	10.60	12.99	16.65	20.78	0.116	0.142	0.181	0.227
1.095	12.4	19	11.16	13.67	17.52	21.87	0.122	0.150	0.192	0.240
1.100	13.0	20	11.71	14.35	18.39	22.96	0.129	0.158	0.202	0.253
1.105	13.6	21	12.27	15.03	19.26	24.05	0.136	0.166	0.212	0.265
1.110	14.2	22	12.82	15.71	20.13	25.14	0.143	0.175	0.223	0.279
1.115	14.9	23	13.36	16.36	20.96	26.18	0.149	0.183	0.234	0.292
1.120	15.4	24	13.89	17.01	21.80	27.22	0.156	0.191	0.245	0.305
1.125	16.0	25	14.42	17.66	22.63	28.26	0.162	0.199	0.255	0.318
1.130	16.5	26	14.95	18.31	23.47	29.30	0.169	0.207	0.265	0.331
1.135	17.1	27	15.48	18.96	24.29	30.34	0.176	0.215	0.276	0.344
1.140	17.7	28	16.01	19.61	25.13	31.38	0.183	0.223	0.287	0.358
1.145	18.3	29	16.54	20.26	25.96	32.42	0.189	0.231	0.297	0.371
1.150	18.8	30	17.07	20.91	26.79	33.46	0.196	0.239	0.308	0.385
1.155	19.3	31	17.59	21.55	27.61	34.48	0.203	0.248	0.319	0.398
1.160	19.8	32	18.11	22.19	28.43	35.50	0.210	0.257	0.330	0.412
1.165	20.3	33	18.64	22.83	29.25	36.53	0.217	0.266	0.341	0.426
1.170	20.9	34	19.16	23.47	30.07	37.55	0.224	0.275	0.352	0.439
1.175	21.4	35	19.69	24.12	30.90	38.59	0.231	0.283	0.363	0.453
1.180	22.0	36	20.21	24.76	31.73	39.62	0.238	0.292	0.374	0.467
1.185	22.5	37	20.73	25.40	32.55	40.64	0.246	0.301	0.386	0.481
1.190	23.0	38	21.26	26.04	33.37	41.66	0.253	0.310	0.397	0.496
1.195	23.5	39	21.78	26.68	34.19	42.69	0.260	0.319	0.409	0.511
1.200	24.0	40	22.30	27.32	35.01	43.71	0.268	0.328	0.420	0.525
1.205	24.5	41	22.82	27.95	35.83	44.72	0.275	0.337	0.432	0.539
1.210	25.0	42	23.33	28.58	36.66	45.73	0.282	0.346	0.444	0.553
1.215	25.5	43	23.84	29.21	37.45	46.74	0.290	0.355	0.455	0.568
1.220	26.0	44	24.36	29.84	38.23	47.74	0.297	0.364	0.466	0.583
1.225	26.4	45	24.88	30.48	39.05	48.77	0.305	0.373	0.478	0.598
1.230	26.9	46	25.39	31.11	39.86	49.78	0.312	0.382	0.490	0.612
1.235	27.4	47	25.88	31.70	40.61	50.72	0.320	0.391	0.502	0.626
1.240	27.9	48	26.35	32.28	41.37	51.65	0.327	0.400	0.513	0.640
1.245	28.4	49	26.83	32.86	42.11	52.58	0.334	0.409	0.524	0.655
1.250	28.8	50	27.29	33.43	42.84	53.49	0.341	0.418	0.535	0.669
1.255	29.3	51	27.76	34.00	43.57	54.40	0.348	0.426	0.547	0.683
1.260	29.7	52	28.22	34.57	44.30	55.31	0.356	0.435	0.558	0.697
1.265	30.2	53	28.69	35.14	45.03	56.22	0.363	0.444	0.570	0.711
1.270	30.6	54	29.15	35.71	45.76	57.14	0.370	0.454	0.581	0.725

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60grädige Säure	Proz. 50grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60grädige Säure	50grädige Säure
1.275	31.1	55	29.62	36.29	46.50	58.06	0.377	0.462	0.593	0.740
1.280	31.5	56	30.10	36.87	47.24	58.99	0.385	0.472	0.605	0.755
1.285	32.0	57	30.57	37.45	47.99	59.92	0.393	0.481	0.617	0.770
1.290	32.4	58	31.04	38.03	48.73	60.85	0.400	0.490	0.629	0.785
1.295	32.8	59	31.52	38.61	49.47	61.78	0.408	0.500	0.641	0.800
1.300	33.3	60	31.99	39.19	50.21	62.70	0.416	0.510	0.653	0.815
1.305	33.7	61	32.46	39.77	50.96	63.63	0.424	0.519	0.665	0.830
1.310	34.2	62	32.94	40.35	51.71	64.56	0.432	0.529	0.677	0.845
1.315	34.6	63	33.41	40.93	52.45	65.45	0.439	0.538	0.689	0.860
1.320	35.0	64	33.88	41.50	53.18	66.40	0.447	0.548	0.702	0.876
1.325	35.4	65	34.35	42.08	53.92	67.33	0.455	0.557	0.714	0.892
1.330	35.8	66	34.80	42.66	54.67	68.26	0.462	0.567	0.727	0.908
1.335	36.2	67	35.27	43.20	55.36	69.12	0.471	0.577	0.739	0.923
1.340	36.6	68	35.71	43.74	56.05	69.98	0.479	0.586	0.751	0.938
1.345	37.0	69	36.14	44.28	56.74	70.85	0.486	0.596	0.763	0.953
1.350	37.4	70	36.58	44.82	57.43	71.71	0.494	0.605	0.775	0.968
1.355	37.8	71	37.02	45.35	58.11	72.56	0.502	0.614	0.787	0.983
1.360	38.2	72	37.45	45.88	58.79	73.41	0.509	0.624	0.800	0.998
1.365	38.6	73	37.89	46.41	59.48	74.26	0.517	0.633	0.812	1.014
1.370	39.0	74	38.32	46.94	60.15	75.10	0.525	0.643	0.824	1.029
1.375	39.4	75	38.75	47.47	60.83	75.95	0.533	0.653	0.836	1.044
1.380	39.8	76	39.18	48.00	61.51	76.80	0.541	0.662	0.849	1.060
1.385	40.1	77	39.62	48.53	62.19	77.65	0.549	0.672	0.861	1.075
1.390	40.5	78	40.05	49.06	62.87	78.50	0.557	0.682	0.873	1.091
1.395	40.8	79	40.48	49.59	63.55	79.34	0.564	0.692	0.886	1.107
1.400	41.2	80	40.91	50.11	64.21	80.18	0.573	0.702	0.899	1.123
1.405	41.6	81	41.33	50.63	64.88	81.01	0.581	0.711	0.912	1.138
1.410	42.0	82	41.76	51.15	65.55	81.86	0.589	0.721	0.924	1.154
1.415	42.3	83	42.17	51.66	66.21	82.66	0.597	0.730	0.937	1.170
1.420	42.7	84	42.57	52.15	66.82	83.44	0.604	0.740	0.949	1.185
1.425	43.1	85	42.96	52.63	67.44	84.21	0.612	0.750	0.961	1.200
1.430	43.4	86	43.36	53.11	68.06	84.98	0.620	0.759	0.973	1.215
1.435	43.8	87	43.75	53.59	68.68	85.74	0.628	0.769	0.986	1.230
1.440	44.1	88	44.14	54.07	69.29	86.51	0.636	0.779	0.998	1.246
1.445	44.4	89	44.53	54.55	69.90	87.28	0.643	0.789	1.010	1.261
1.450	44.8	90	44.92	55.03	70.52	88.05	0.651	0.798	1.023	1.277
1.455	45.1	91	45.31	55.50	71.12	88.80	0.659	0.808	1.035	1.292
1.460	45.4	92	45.69	55.97	71.72	89.55	0.667	0.817	1.047	1.307
1.465	45.8	93	46.07	56.43	72.31	90.29	0.675	0.827	1.059	1.323
1.470	46.1	94	46.45	56.90	72.91	91.04	0.683	0.837	1.072	1.338
1.475	46.4	95	46.83	57.37	73.51	91.79	0.691	0.846	1.084	1.354
1.480	46.8	96	47.21	57.83	74.10	92.53	0.699	0.856	1.097	1.370
1.485	47.1	97	47.57	58.28	74.68	93.25	0.707	0.865	1.109	1.385
1.490	47.4	98	47.95	58.74	75.27	93.98	0.715	0.876	1.122	1.400
1.495	47.8	99	48.34	59.22	75.88	94.75	0.723	0.885	1.134	1.417
1.500	48.1	100	48.73	59.70	76.50	95.52	0.731	0.896	1.147	1.433
1.505	48.4	101	49.12	60.18	77.12	96.29	0.739	0.906	1.160	1.449
1.510	48.7	102	49.51	60.65	77.72	97.04	0.748	0.916	1.174	1.465
1.515	49.0	103	49.89	61.12	78.32	97.79	0.756	0.926	1.187	1.481
1.520	49.4	104	50.28	61.59	78.93	98.54	0.764	0.936	1.199	1.498
1.525	49.7	105	50.66	62.06	79.52	99.30	0.773	0.946	1.213	1.514
1.530	50.0	106	51.04	62.53	80.13	100.05	0.781	0.957	1.226	1.531
1.535	50.3	107	51.43	63.00	80.73	100.80	0.789	0.967	1.239	1.547
1.540	50.6	108	51.78	63.43	81.28	101.49	0.797	0.977	1.252	1.563
1.545	50.9	109	52.12	63.85	81.81	102.16	0.805	0.987	1.264	1.579
1.550	51.2	110	52.46	64.26	82.34	102.82	0.813	0.996	1.276	1.593
1.555	51.5	111	52.79	64.67	82.87	103.47	0.821	1.006	1.289	1.609
1.560	51.8	112	53.12	65.08	83.39	104.13	0.829	1.015	1.301	1.624

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60grädige Säure	Proz. 50grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60grädige Säure	50grädige Säure
1.565	52.1	113	53.46	65.49	83.92	104.78	0.837	1.025	1.313	1.640
1.570	52.4	114	53.80	65.90	84.44	105.44	0.845	1.035	1.325	1.655
1.575	52.7	115	54.13	66.30	84.95	106.08	0.853	1.044	1.338	1.671
1.580	53.0	116	54.46	66.71	85.48	106.73	0.861	1.054	1.351	1.686
1.585	53.3	117	54.80	67.13	86.03	107.41	0.869	1.064	1.364	1.702
1.590	53.6	118	55.18	67.59	86.62	108.14	0.877	1.075	1.377	1.719
1.595	53.9	119	55.55	68.05	87.20	108.88	0.886	1.085	1.391	1.737
1.600	54.1	120	55.93	68.51	87.79	109.62	0.895	1.096	1.405	1.754
1.605	54.4	121	56.30	68.97	88.38	110.35	0.904	1.107	1.419	1.772
1.610	54.7	122	56.68	69.43	88.97	111.09	0.913	1.118	1.432	1.789
1.615	55.0	123	57.05	69.89	89.56	111.82	0.921	1.128	1.446	1.806
1.620	55.2	124	57.40	70.32	90.11	112.51	0.930	1.139	1.460	1.823
1.625	55.5	125	57.75	70.74	90.65	113.18	0.938	1.150	1.473	1.840
1.630	55.8	126	58.09	71.16	91.19	113.86	0.947	1.160	1.486	1.857
1.635	56.0	127	58.43	71.57	91.71	114.51	0.955	1.170	1.499	1.873
1.640	56.3	128	58.77	71.99	92.25	115.18	0.964	1.181	1.513	1.889
1.645	56.6	129	59.10	72.40	92.77	115.84	0.972	1.192	1.526	1.905
1.650	56.9	130	59.45	72.82	93.29	116.51	0.981	1.202	1.540	1.922
1.655	57.1	131	59.78	73.23	93.81	117.17	0.989	1.212	1.553	1.939
1.660	57.4	132	60.11	73.64	94.36	117.82	0.998	1.222	1.566	1.956
1.665	57.7	133	60.46	74.07	94.92	118.51	1.007	1.233	1.580	1.973
1.670	57.9	134	60.82	74.51	95.48	119.22	1.016	1.244	1.595	1.991
1.675	58.2	135	61.20	74.97	96.07	119.95	1.025	1.256	1.609	2.009
1.680	58.4	136	61.57	75.42	96.65	120.67	1.034	1.267	1.623	2.027
1.685	58.7	137	61.93	75.86	97.21	121.38	1.043	1.278	1.638	2.046
1.690	58.9	138	62.29	76.30	97.77	122.08	1.053	1.289	1.652	2.064
1.695	59.2	139	62.64	76.73	98.32	122.77	1.062	1.301	1.667	2.082
1.700	59.5	140	63.00	77.17	98.89	123.47	1.071	1.312	1.681	2.100
1.705	59.7	141	63.35	77.60	99.44	124.16	1.080	1.323	1.696	2.117
1.710	60.0	142	63.70	78.04	100.00	124.86	1.089	1.334	1.710	2.136
1.715	60.2	143	64.07	78.48	100.56	125.57	1.099	1.346	1.725	2.154
1.720	60.4	144	64.43	78.92	101.13	126.27	1.108	1.357	1.739	2.172
1.725	60.6	145	64.78	79.36	101.69	126.98	1.118	1.369	1.754	2.191
1.730	60.9	146	65.14	79.80	102.25	127.68	1.127	1.381	1.769	2.209
1.735	61.1	147	65.50	80.24	102.82	128.38	1.136	1.392	1.784	2.228
1.740	61.4	148	65.86	80.68	103.38	129.09	1.146	1.404	1.799	2.247
1.745	61.6	149	66.22	81.12	103.95	129.79	1.156	1.416	1.814	2.265
1.750	61.8	150	66.58	81.56	104.52	130.49	1.165	1.427	1.829	2.284
1.755	62.1	151	66.94	82.00	105.08	131.20	1.175	1.439	1.845	2.303
1.760	62.3	152	67.30	82.44	105.64	131.90	1.185	1.451	1.859	2.321
1.765	62.5	153	67.65	82.88	106.21	132.61	1.194	1.463	1.874	2.340
1.770	62.8	154	68.02	83.32	106.77	133.31	1.204	1.475	1.890	2.359
1.775	63.0	155	68.49	83.90	107.51	134.24	1.216	1.489	1.908	2.381
1.780	63.2	156	68.98	84.50	108.27	135.20	1.228	1.504	1.928	2.407
1.785	63.5	157	69.47	85.10	109.05	136.16	1.240	1.519	1.947	2.432
1.790	63.7	158	69.96	85.70	109.82	137.14	1.252	1.534	1.965	2.455
1.795	64.0	159	70.45	86.30	110.58	138.08	1.265	1.549	1.983	2.479
1.800	64.2	160	70.94	86.90	111.35	139.06	1.277	1.564	2.004	2.503
1.805	64.4	161	71.50	87.60	112.25	140.16	1.291	1.581	2.026	2.530
1.810	64.6	162	72.08	88.30	113.15	141.28	1.305	1.598	2.048	2.558
1.815	64.8	163	72.69	89.05	114.11	142.48	1.319	1.621	2.071	2.587
1.820	65.0	164	73.51	90.05	115.33	144.08	1.338	1.639	2.099	2.622
1.821	..	..	73.63	90.20	115.59	144.32	1.341	1.643	2.104	2.628
1.822	65.1	..	73.80	90.40	115.84	144.64	1.345	1.647	2.110	2.635
1.823	..	..	73.96	90.60	116.10	144.96	1.348	1.651	2.116	2.643
1.824	65.2	..	74.12	90.80	116.35	145.28	1.352	1.656	2.122	2.650
1.825	..	165	74.29	91.00	116.61	145.60	1.356	1.661	2.128	2.657
1.826	65.3	..	74.49	91.25	116.93	146.00	1.360	1.666	2.135	2.666

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60 grädige Säure	Proz. 50 grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60 grädige Säure	50 grädige Säure
1.827	..	..	74.69	91.50	117.25	146.40	1.364	1.671	2.142	2.675
1.828	65.4	..	74.86	91.70	117.51	146.72	1.368	1.676	2.148	2.682
1.829	..	..	75.03	91.90	117.76	147.04	1.372	1.681	2.154	2.689
1.830	..	166	75.19	92.10	118.02	147.36	1.376	1.685	2.159	2.696
1.831	65.5	..	75.35	92.30	118.27	147.68	1.380	1.690	2.165	2.704
1.832	..	..	75.53	92.52	118.56	148.03	1.384	1.695	2.172	2.711
1.833	65.6	..	75.72	92.75	118.85	148.40	1.388	1.700	2.178	2.720
1.834	..	..	75.96	93.05	119.23	148.88	1.393	1.706	2.186	2.730
1.835	65.7	167	76.27	93.43	119.72	149.49	1.400	1.713	2.196	2.743
1.836	..	..	76.57	93.80	120.19	150.08	1.406	1.722	2.207	2.755
1.837	..	..	76.90	94.20	120.71	150.72	1.412	1.730	2.217	2.769
1.838	65.8	..	77.23	94.60	121.22	151.36	1.419	1.739	2.228	2.782
1.839	..	..	77.55	95.00	121.74	152.00	1.426	1.748	2.239	2.795
1.840	65.9	168	78.04	95.60	122.51	152.96	1.436	1.759	2.254	2.814
1.8405	..	..	78.33	95.95	122.96	153.52	1.441	1.765	2.262	2.825
1.8410	..	..	79.19	97.00	124.30	155.20	1.458	1.786	2.288	2.857
1.8415	..	..	79.76	97.70	125.20	156.32	1.469	1.799	2.305	2.879
1.8410	..	..	80.16	98.20	125.84	157.12	1.476	1.808	2.317	2.893
1.8405	..	..	80.57	98.70	126.48	157.92	1.483	1.816	2.328	2.906
1.8400	..	..	80.98	99.20	127.12	158.72	1.490	1.825	2.339	2.920
1.8395	..	..	81.18	99.45	127.44	159.12	1.494	1.830	2.344	2.927
1.8390	..	..	81.39	99.70	127.76	159.52	1.497	1.834	2.349	2.933
1.8385	..	..	81.59	99.95	128.08	159.92	1.500	1.838	2.355	2.940

Volumgewichte höchst konzentrierter H_2SO_4 bei 15°. Lunge u. Naef (*Chem. Ind.* **1883**, 37).

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ bez. auf luftl. Raum	° Baumé	% H_2SO_4	Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ bez. auf luftl. Raum	° Baumé	% H_2SO_4
1.8185	65.1	90	1.8406		95.97*
1.8195		90.20*	1.8406	66.0	96.
1.8241	65.4	91	1.8410		97.
1.8271		91.48*	1.8413		97.70*
1.8294	65.6	92	1.8412		98.
1.8334		92.83*	1.8406		98.39*
1.8339	65.8	93	1.8409		98.66*
1.8372	65.9	94	1.8403		99.
1.8387		94.84*	1.8395		99.47*
1.8390	66.0	95	1.8384		100.00*

Die mit * bezeichneten Werte sind direkt beobachtet, die anderen sind interpoliert worden. — Die aus Schwefelkies dargestellten Säuren des Handels zeigen infolge des Arsengehaltes ein bis + 0.005 höheres Volumgewicht als die oben für reine Säuren gleichen Gehaltes angegebenen Werte. — Nach Richmond (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 479; *Chem. N.* **69**, (1894) 236; *C.-B.* **1894**, 1, 1139) ist die Tabelle von Lunge u. Isler ungenau und durch neue Bestimmungen verbessert worden. Dagegen ist die folgende Tabelle von Pickering (*J. Chem. Soc.* (*London*) **57**, (1890) 154) nach Richmond und nach Marshall (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 1508 und **22**, (1903) 70), der dieselbe auf die Temp. 15°, bezogen auf W. von 15°, umgerechnet hat, sehr zuverlässig.

Tabelle von Pickering (umgerechnet von Marshall). Die erste Vertikalkolonne gibt das spez. Gew. der H_2SO_4 bei 15°, bezogen auf W. von 15° an; die oberste Horizontalkolonne enthält die dritte Dezimale des spez. Gew.; die übrigen Vertikalkolonnen bezeichnen den Prozentgehalt an H_2SO_4.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.00	0.14	0.28	0.43	0.57	0.71	0.86	0.87	1.01	1.15	1.30
1.01	1.45	1.60	1.75	1.89	2.64	2.19	2.34	2.49	2.64	2.79
1.02	2.93	3.08	3.23	3.38	3.53	3.67	3.82	3.97	4.12	4.26
1.03	4.41	4.56	4.70	4.85	5.00	5.14	5.29	5.44	5.58	5.73
1.04	5.88	6.03	6.17	6.32	6.46	6.60	6.75	6.89	7.04	7.18
1.05	7.32	7.47	7.61	7.76	7.90	8.04	8.19	8.33	8.47	8.62
1.06	8.76	8.90	9.04	9.18	9.33	9.47	9.61	9.75	9.80	10.03
1.07	10.17	10.31	10.45	10.59	10.73	10.87	11.00	11.14	11.28	11.42
1.08	11.56	11.69	11.83	11.97	12.11	12.24	12.38	12.52	12.66	12.79
1.09	12.93	13.07	13.20	13.34	13.48	13.61	13.75	13.89	14.02	14.16
1.10	14.29	14.43	14.56	14.70	14.83	14.97	15.10	15.24	15.37	15.51
1.11	15.64	15.78	15.91	16.05	16.18	16.31	16.45	16.58	16.71	16.84
1.12	16.98	17.11	17.24	17.37	17.51	17.64	17.77	17.90	18.03	18.16
1.13	18.30	18.43	18.56	18.69	18.82	18.95	19.08	19.22	19.34	19.47
1.14	19.60	19.73	19.86	19.99	20.12	20.25	20.38	20.51	20.64	20.77
1.15	20.90	21.03	21.16	21.28	21.41	21.54	21.67	21.80	21.93	22.05
1.16	22.18	22.31	22.44	22.56	22.69	22.82	22.94	23.07	23.20	23.32
1.17	23.45	23.57	23.71	23.83	23.96	24.08	24.21	24.34	24.46	24.59
1.18	24.71	24.84	24.97	25.09	25.22	25.34	25.47	25.59	25.72	25.84
1.19	25.97	26.09	26.22	26.34	26.47	26.59	26.71	26.84	26.96	27.09
1.20	27.21	27.33	27.46	27.58	27.71	27.83	27.95	28.08	28.20	28.32
1.21	28.45	28.57	28.69	28.82	28.94	29.06	29.18	29.31	29.43	29.55
1.22	29.69	29.80	29.92	30.04	30.17	30.29	30.41	30.53	30.65	30.78
1.23	30.90	31.02	31.14	31.26	31.38	31.50	31.62	31.75	31.87	31.99
1.24	32.11	32.23	32.35	32.47	32.59	32.71	32.83	32.95	33.07	33.19
1.25	33.31	33.43	33.55	33.67	33.79	33.91	34.02	34.14	34.26	34.38
1.26	34.50	34.62	34.74	34.86	34.98	35.09	35.21	35.33	35.45	35.57
1.27	35.68	35.80	35.92	36.04	36.15	36.27	36.39	36.51	36.62	36.70
1.28	36.86	36.97	37.09	37.21	37.32	37.44	37.56	37.68	37.79	37.91
1.29	38.03	38.14	38.26	38.37	38.49	38.60	38.72	38.83	38.95	39.06
1.30	39.18	39.29	39.41	39.52	39.64	39.75	39.86	39.98	40.09	40.20
1.31	40.32	40.43	40.54	40.66	40.77	40.88	40.99	41.11	41.22	41.33
1.32	41.45	41.56	41.67	41.79	41.90	42.01	42.12	42.23	42.35	42.46
1.33	42.57	42.68	42.79	42.90	43.01	43.12	43.23	43.35	43.46	43.57
1.34	43.68	43.79	43.90	44.01	44.12	44.23	44.34	44.45	44.56	44.67
1.35	44.77	44.88	44.99	45.10	45.21	45.32	45.43	45.53	45.64	45.75
1.36	45.86	45.97	46.07	46.18	46.29	46.39	46.50	46.61	46.71	46.82
1.37	46.92	47.03	47.14	47.24	47.35	47.45	47.56	47.67	47.77	47.88
1.38	47.98	48.09	48.10	48.30	48.40	48.50	48.61	48.71	48.82	48.92
1.39	49.02	49.13	49.23	49.34	49.44	49.54	49.65	49.75	49.86	49.96
1.40	50.06	50.16	50.26	50.37	50.47	50.57	50.67	50.77	50.88	50.98
1.41	51.08	51.18	51.28	51.38	51.48	51.58	51.68	51.78	51.89	51.99
1.42	52.09	52.19	52.29	52.39	52.49	52.59	52.69	52.79	52.89	52.98
1.43	53.08	53.18	53.28	53.38	53.48	53.58	53.68	53.78	53.88	53.97
1.44	54.07	54.17	54.27	54.36	54.46	54.56	54.65	54.75	54.85	54.94
1.45	55.04	55.14	55.24	55.33	55.43	55.53	55.62	55.72	55.82	55.91
1.46	56.01	56.11	56.20	56.30	56.39	56.49	56.59	56.68	56.78	56.87
1.47	56.97	57.06	57.16	57.25	57.35	57.44	57.54	57.63	57.73	57.82
1.48	57.92	58.01	58.10	58.20	58.29	58.38	58.48	58.57	58.66	58.75
1.49	58.85	58.94	59.03	59.12	59.22	59.31	59.41	59.50	59.59	59.68
1.50	59.78	59.87	59.96	60.05	60.14	60.23	60.33	60.42	60.51	60.60
1.51	60.69	60.78	60.87	60.96	61.05	61.14	61.24	61.33	61.42	61.51
1.52	61.60	61.69	61.78	61.87	61.96	62.05	62.14	62.23	62.32	62.41
1.53	62.50	62.59	62.68	62.77	62.86	62.95	63.04	63.13	63.22	63.31
1.54	63.40	63.49	63.58	63.67	63.76	63.85	63.94	64.03	64.12	64.20
1.55	64.29	64.38	64.47	64.55	64.64	64.73	64.82	64.91	65.00	65.08
1.56	65.17	65.26	65.35	65.44	65.52	65.61	65.70	65.79	65.88	65.96

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.57	66.05	66.14	66.23	66.31	66.40	66.49	66.57	66.66	66.75	66.83
1.58	66.92	67.01	67.10	67.18	67.27	67.36	67.44	67.53	67.62	67.70
1.59	67.79	67.88	67.97	68.05	68.14	68.23	68.31	68.40	68.49	68.57
1.60	68.66	68.74	68.83	68.92	69.00	69.09	69.17	69.26	69.35	69.43
1.61	69.52	69.60	69.69	69.78	69.86	69.95	70.03	70.12	70.20	70.29
1.62	70.38	70.46	70.55	70.63	70.72	70.80	70.89	70.97	71.06	71.14
1.63	71.23	71.31	71.40	71.48	71.57	71.65	71.74	71.82	71.91	71.99
1.64	72.07	72.16	72.25	72.33	72.42	72.50	72.59	72.67	72.76	72.84
1.65	72.93	73.01	73.10	73.18	73.27	73.35	73.43	73.52	73.60	73.69
1.66	73.77	73.86	73.94	74.02	74.11	74.19	74.27	74.36	74.44	74.53
1.67	74.61	74.69	74.78	74.86	74.95	75.03	75.12	75.20	75.29	75.37
1.68	75.46	75.54	75.63	75.71	75.80	75.88	75.97	76.05	76.14	76.22
1.69	76.31	76.39	76.48	76.56	76.65	76.74	76.82	76.91	76.99	77.08
1.70	77.17	77.25	77.34	77.42	77.51	77.60	77.68	77.77	77.85	77.94
1.71	78.03	78.11	78.20	78.28	78.37	78.46	78.54	78.63	78.72	78.80
1.72	78.89	78.97	79.06	79.15	79.23	79.32	79.41	79.49	79.58	79.67
1.73	79.75	79.84	79.93	80.02	80.11	80.20	80.29	80.38	80.47	80.56
1.74	80.65	80.74	80.84	80.92	81.01	81.10	81.19	81.28	81.37	81.46
1.75	81.55	81.64	81.73	81.82	81.92	82.01	82.11	82.21	82.31	82.41
1.76	82.51	82.61	82.71	82.80	82.90	83.00	83.10	83.20	83.29	83.39
1.77	83.49	83.59	83.69	83.78	83.88	83.98	84.08	84.18	84.29	84.39
1.78	84.50	84.60	84.71	84.81	84.92	85.03	85.14	85.25	85.36	85.47
1.79	85.60	85.72	85.84	85.96	86.08	86.20	86.32	86.45	86.58	86.71
1.80	86.84	86.97	87.10	87.23	87.36	87.50	87.64	87.78	87.92	88.06
1.81	88.20	88.34	88.49	88.64	88.79	88.95	89.11	89.27	89.44	89.61
1.82	89.79	89.97	90.15	90.33	90.51	90.70	90.90	91.10	91.30	91.52
1.83	91.74	91.98	92.22	92.46	92.71	92.98	93.26	93.56	93.87	94.20
1.84	94.57	94.96	95.40	96.02	96.93	„	„	„	„	„
1.84	99.88	99.61	99.29	98.84	96.08	„	„	„	„	„
1.8442	97.50	„	„	„	„	„	„	„	„	„
1.8394	100.00	„	„	„	„	„	„	„	„	„

Mittleres spez. Gew. bei 0°, bezogen auf W. von 4° und den luftleeren Raum für H_2SO_4,mH_2O nach Mendelejeff (*Ber.* 19, (1886) 379):

m	Spez. Gew.	m	Spez. Gew.	m	Spez. Gew.
400	1.0099	12.5	1.2345	1	1.7943
200	1.0192	10	1.2760	0.5	1.8435
100	1.0372	5	1.4314	0	1.8528
50	1.0716	2.5	1.6102	— 0.2	1.9075
25	1.1336	2	1.6655	— 0.4	1.9793

Für sehr geringe Konzentrationen fand Kohlrausch (*Wied. Ann.* 56, (1895) 198) folgende Werte, bezogen auf W. gleicher Temp.:

Grammäquivalente H_2SO_4 in 1 Liter W.	Spez. Gew.	Grammäquivalente H_2SO_4 in 1 Liter W.	Spez. Gew.
Temp. = 5.96°			
0.000203	1.0000088	0.010026	1.0004158
0.000607	1.0000266	0.03006	1.0011830
0.001011	1.0000442	0.04994	1.0019146
0.002010	1.0000870	0.09908	1.0036697
0.005037	1.0002132		
Temp. = 6.02°			
0.000203	1.0000087	0.002010	1.0000881
0.000607	1.0000268	1.0018	1.0335
0.001011	1.0000448	5.009	1.1576

Das Dichtigkeitsmaximum liegt nach Kohlrausch (*Wied. Ann. Ergänzungsband* 8, (1878) 4; *Ber.* 11, (1878) 981) bei der 2% Wasser, nach

RICHMOND (*J. Soc. Chem. Ind.* 9, (1890) 479) bei der 2.5 % W., nach KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4102) bei der 2.34 % W. enthaltenden Säure. — Siehe auch die vorstehenden Tabellen und die Tabelle von KNIETSCH S. 484.

Spez. Gewicht der Normallösung = 1.0306 bei 18°. LOOMIS (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 547; *C.-B.* **1897**, 1, 1114). —

MENDELEJEFF (*Z. phys. Chem.* 1, (1887) 273; *J. B.* **1887**, 73) hat den Differentialquotienten $\frac{ds}{dp}$, d. i. die Zunahme des spez. Gewichtes beim Wachsen des Prozentgehaltes an H_2SO_4 bestimmt und gefunden, daß das Mono-, Di- und Trihydrat, ferner das Hydrat $H_2SO_4,6H_2O$ und $H_2SO_4,150H_2O$ sich durch eine Kurvenunterbrechung des sonst in gerader Linie steigenden Differentialquotienten $\frac{ds}{dp}$ auszeichnen. (Vgl. a. S. 513). — $\frac{ds}{dp}$ ist für H_2SO_4,mH_2O

von Wasser bis m = 150 . . . 76.51 — 2.650 p
„ m = 150 „ m = 6 . . . 71.16 + 0.407 p
„ m = 6 „ m = 2 . . . 61.90 + 0.796 p
„ m = 2 „ m = 1 . . . 326.65 — 2.705 p
„ m = 1 „ m = 0 . . . 728.755 — 7.492 p
„ H_2SO_4 (m = 0) bis $H_2S_2O_7$ (p = 110.11 %) . . . — 6.51 + 7.8 p.

Das spez. Gew. s berechnet sich für die Hydrate H_2SO_4,mH_2O aus $s = C + Ap + Bp^2$ und beträgt

1. von Wasser bis m = 150 . . . $9998.7 + 76.51\ p - 1.325\ p^2$
2. „ m = 150 „ m = 6 . . . $9998.7 + 71.16\ p + 0.2035\ p^2$
3. „ m = 6 „ m = 2 . . . $9998.7 + 61.908\ p + 0.3980\ p^2$
4. „ m = 2 „ m = 1 . . . $0 + 326.65\ p - 1.3525\ p^2$
5. „ m = 1 „ m = 0 . . . $18528 + 20.445\ (100 - p) - 3.746\ (100 - p^2)$
6. für rauchende Säure . . . $18528 + 129\ (p - 100) + 3.9\ (p - 100)^2$.

In 1 bis 3 ist C gleich dem spez. Gew. des Wassers 1, in 4 gleich 0, in 5 und 6 gleich dem spez. Gew. von H_2SO_4. — Siehe a. unter Ausdehnungskoeffizient. S. 523. — Nach RÜCKER (*Phil. Mag.* [5] **32**, (1891) 304; **33**, (1892) 204; *C.-B.* **1892**, 1, 773) geben Messungen über die Dichte von H_2SO_4-Lsgg. keinen Anlaß, in der Kurve, welche die Dichte der Lsg. in ihrer Abhängigkeit von der Zus. angibt, Diskontinuitäten anzunehmen. — Siehe a. LANGBERG (*Pogg.* **60**, (1843) 56; *Fortschr. d. Phys* **1849**, 774); THOMSEN (*Pogg.* **90**, (1853) 274; *Thermochem. Untersuch.* **1882**, Bd. 11, 436); BARNES u. SCOTT (*J. of Phys. Chem.* 2, (1898) 536; *J. B.* **1898**, 59); RICHTER (*Stöchiometrie* 2, 302); DIZÉ (*J. Chim. med.* 8, 100).

Bereitung von Schwefelsäure beliebiger Konzentration durch Mischen der Säure von 1.85 spez. Gew. mit Wasser nach ANTHON (*J. prakt. Chem.* 7, (1836) 70): Durch Mischen von x T. H_2SO_4 (spez. Gew. 1.85; 66° Bé.) mit 100 T. W. von 15 bis 20° erhält man eine Säure vom gewünschten spez. Gew. d.

x	d	x	d	x	d	x	d
1	1.009	85	1.357	250	1.630	430	1.743
2	1.015	90	1.372	260	1.640	440	1.746
5	1.035	95	1.386	270	1.648	450	1.750
10	1.060	100	1.398	280	1.654	460	1.754
15	1.090	110	1.420	290	1.667	470	1.757
20	1.113	120	1.438	300	1.678	480	1.760
25	1.140	130	1.456	310	1.689	490	1.763
30	1.165	140	1.473	320	1.700	500	1.766
35	1.187	150	1.490	330	1.705	510	1.768
40	1.210	160	1.510	340	1.710	520	1.770
45	1.229	170	1.530	350	1.714	530	1.772
50	1.248	180	1.543	360	1.719	540	1.774
55	1.265	190	1.556	370	1.723	550	1.776
60	1.280	200	1.568	380	1.727	560	1.777
65	1.297	210	1.580	390	1.730	570	1.778
70	1.312	220	1.593	400	1.733	580	1.779
75	1.326	230	1.606	410	1.737	590	1.780
80	1.340	240	1.620	420	1.740	600	1.782

Feststellnng der Konzentration einer beliebigen Säure. — 1. Aus dem spez. Gew. nach den Tabellen oder nach folgender Berechnung: Ist S_{15} die Dichte bei 15°, so ist der

Prozentgehalt $P = 86 \times S_{15} - 69.00$. MARSHALL (*J. Soc. Chem. Ind.* **18**, (1899) 3; *C.-B.* **1899**, 1, 707). — 2. Aus der Kontraktion. In einem geaichten Kolben von 300 ccm Inhalt bringt man 100 ccm W., dann 200 ccm der zu untersuchenden Säure; nach dem Erkalten auf 15° füllt man aus einer Bürette mit Vaselinöl wieder auf 300 ccm auf. Der %-Gehalt beträgt dann:

% H_2SO_4	Kontraktion in ccm	% H_2SO_4	Kontraktion in ccm	% H_2SO_4	Kontraktion in ccm
98	24.1	93	17.3	89	12.9
97	22.6	92	16.1	88	12.0
96	21.2	91	15.0	87	11.2
95	19.8	90	13.9	86	10.4
94	18.5				

WANKLYN u. ROBINSON (*Proc. R. S.* **12**, (1863) 507). —

Korrektion der spez. Gewichte für Temperaturen. — Die bei einer Temp. von t° gefundenen spez. Gewichte sind nach BINEAU durch Multiplikation mit $\frac{144.38}{144.38 - t}$ auf die Temp. von 0° zu reduzieren, oder man kann zur Korrektion folgende Tabelle benutzen:

Spez. Gew. der Säure bei 0°.	Abnahme des spez. Gew. bei einer Temperaturerhöhung von 10°.
1.04	0.002
1.07	0.003
1.10	0.004
1.15	0.005
1.20	0.006
1.30	0.007
1.45	0.008
1.70	0.009
1.85	0.0096

Für ± 1° Unterschied von der Normaltemp. 15° sind folgende Korrekturen zu machen:

von	bis			von	bis	
von 1.000	bis 1.170	= 0.0006		von 0° B.	bis 30° B.	= 0.07° B.
„ 1.170	„ 1.450	= 0.0007		„ 30° „	„ 45° „	= 0.06° „
„ 1.450	„ 1.580	= 0.0008		„ 45° „	„ 65° „	= 0.05° „
„ 1.580	„ 1.750	= 0.0009		„ 65° „	„ 66° „	= 0.04° „
„ 1.750	„ 1.820	= 0.0010				
„ 1.820	„ 1.840	= 0.0008				

Die Veränderung des spez. Gew. mit der Temp. ist nach MENDELEJEFF (*Ber.* **19**, (1886) 379) zu berechnen aus $s = s_0(1 - kt)$; k = Ausdehnungskoeffizient.

Einfluß kleiner Verunreinigungen auf das spez. Gewicht. — Ein Gehalt an As_2O_3 erhöht das spez. Gewicht. — KISSLING (*Chem. Ind* **9**, (1886) 137) fand für eine reine 93.95%ige H_2SO_4 das spez. Gew. 1.8369, für eine 93.96%ige H_2SO_4 mit 0.037% As_2O_3-Gehalt 1.8386; für eine 93.93%ige H_2SO_4 mit 0.231% As_2O_3-Gehalt 1.8414. — Nach MARSHALL (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 1508); **22**, (1903) 70; *C.-B.* **1903**, 1, 432) steigt das spez. Gew. 1.8437 einer Säure von 96.5% H_2SO_4 bei Zusatz von 0.57%, bzw. 7.57% 94%iger HNO_3 auf 1.8456, bzw. 1.8620 und fällt dann wieder; 0.1% HNO_2 vermehrt die Dichte um 0.0003; bei größeren Mengen steigt D. auf 1.95; 0.1% As_2O_3 oder Sulfate von Pb, Ca, Al, Mg, Fe und Na erhöhen D. einer 70 bis 100% H_2SO_4 enthaltenden Säure um 0.001.

2. *Molekularvolumen.* — Dasselbe beträgt nach KOHLRAUSCH und Mitarbeitern (*Wied. Ann.* **53**, (1894) 39; **56**, (1895) 199) für

1 Grammäquivalent gelöst in	bei 6.0°	bei 18°
0.0002 Liter W.	(6.1)	
0.0006 „ „	(5.5)	
0.001 „ „	(5.5)	
0.002 „ „	5.9	6.9
0.005 „ „	6.92	7.94
0.01 „ „	7.71	9.32
0.03 „ „	9.75	11.80
0.05 „ „	10.75	12.77
0.1 „ „	12.03	14.05
1 „ „	15.54	16.96
5 „ „	17.57	18.52

Die Anzahl η der Grammäquivalente ($\frac{1}{2}H_2SO_4 = 49.038$) in 1 ccm der Lsg. bei 20° beträgt $\eta = \frac{p \times D_4^{20}}{49.038 \times 100}$. BIRON (*J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 171).

3. *Kontraktion beim Verdünnen mit Wasser.* — Erreicht ihr Maximum ungefähr bei der B. des Trihydrates $H_2SO_4,2H_2O$. URE (*Schw.* **35**, (1822) 444); LANGBERG (*Pogg.* **60**, (1843) 56; *Fortschr. d. Phys.* **1849**, 774); KOPP; KOLB (*Dingl.* **209**, (1873) 268); MENDELEJEFF (*Ber.* **19**, (1886) 387); LUNGE (*J. B.* **1890**, 473). Die Lage dieses Punktes ändert sich nicht bei Aenderung der Temp. von 0° bis 400°, obgleich die absolute Größe der Kontraktion eine bedeutende Aenderung erfährt und die größte Ausdehnung beim Erwärmen dem Dihydrat H_2SO_4,H_2O entspricht. MENDELEJEFF. Nach BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 337) entspricht die größte Kontraktion bei 0° nicht dem Trihydrat (73.13 % H_2SO_4), sondern der 75.5 % H_2SO_4 enthaltenden Säure. Auch nach PICKERING (*Chem. N.* **65**, (1892) 14; *C.-B.* **1892**, 1, 270) fällt das Maximum der Kontraktion nicht mit der B. des Trihydrates zusammen. Dasselbe ist, bezogen auf die Volumeneinheit von der Temp. unabhängig; bezogen auf die Gewichtseinheit steigt die Konzentration, bei der das Maximum der Kontraktion eintritt, zwischen 9.798° und 38.203° von 67.0 bis 70.1 %. Die Geschwindigkeit der Zunahme der auf die Volumeneinheit bezogenen Kontraktion bei Temperaturerniedrigung ist zwischen 28° und 18° am kleinsten, zwischen 38° und 28° und zwischen 18° und 8° annähernd gleich. PICKERING. — Die „Kontraktionsenergiezahl" bei der Auflösung von 1 Grammmolekül H_2SO_4 mit 50 Grammmolekülen W. ist = 24. HAGEMANN (*Studien über das Molekularvolumen einiger Körper, Berlin,* Friedländer u. Sohn; *J. B.* **1886**, 77). — Ueber Volumänderungen, die verd. wss. Schwefelsäurelsgg. verschiedener Konzentration erleiden, wenn ihnen 1 g W. entzogen wird, s. DIETERICI (*Wied. Ann.* **50**, (1893) 69).

4. *Ausdehnungskoeffizient.* — Nach MARIGNAC ist der Ausdehnungskoeffizient α für H_2SO_4,nH_2O

n	α	α bei 20°	n	α	α bei 20°
0	0.0005758 — 0.000000864 t	0.0005585	50	0.0002835 + 0.000005160 t	0.0003867
5	0.0005726 — 0.000000330 t	0.0005660	100	0.0001450 + 0.000008286 t	0.0003107
10	0.0005858 — 0.000000067 t	0.0005845	200	0.0000629 + 0.000009866 t	0.0002602
15	0.0005618 + 0.000000397 t	0.0005697	400	0.0000333 + 0.000010030 t	0.0002390
25	0.0004625 + 0.000001752 t	0.0004975			

Nach FORCH (*Wied. Ann.* **55**, (1895) 100; *J. B.* **1895**, 95) für die Konz. 1 Grammäquivalent pro Liter:

Temp.	$\alpha \times 10^{-6}$	Temp.	$\alpha \times 10^{-6}$
0° bis 5°	147	20° bis 25°	326
5° „ 10°	196	25° „ 30°	361
10° „ 15°	245	30° „ 35°	392
15° „ 20°	287	35° „ 40°	426

Für H_2SO_4 vom spez. Gew. 1.84 beträgt der prozentuelle Ausdehnungskoeffizient 0.00055, KOHLRAUSCH, die absolute Aenderung der Dichtigkeit 0.0010, BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 24, (1848) 337; KOLB (*Bull. Soc.* (*Mulhouse*) **1872**, 209); SCHERTEL (*J. prakt. Chem.* **26**, (1882) 246); LUNGE (*Chem. Ind.* **1883**, 37 und 128; *Ber.* **16**, (1883) 953 und 1672). — MENDELEJEFF (*Ber.* **19**, (1886) 380, 384, 387) fand die folgenden charakteristischen Punkte: [k = Ausdehnungsmodulus, s = spez. Gew. der Lsg., s_0 = spez. Gew. des W., p = Gewichtsprozente H_2SO_4, $\frac{ds}{dp}$ = Größe der Zunahme des spez. Gewichtes mit der Zunahme des Gehaltes p an H_2SO_4; s. auch bei spez. Gew.]: 1) H_2SO_4: k erreicht das Minimum und fällt mit Zunahme der Temp., d. h. $\frac{dk}{dt} < 0$; $\frac{ds}{dp}$ = Unterbrechung der Kontinuität; $\frac{p}{s-s_0}$ = Maximum. 2) H_4SO_5(= H_2SO_4,H_2O): k erreicht das Maximum und fällt mit Zunahme der Temp., also $\frac{dk}{dt} < 0$; $\frac{p}{s-s_0}$ = Minimum. 3) H_6SO_6(= $H_2SO_4,2H_2O$): $\frac{ds}{dp}$ und k = Maximum. 4. Bei ungefähr $2H_2SO_4,25H_2O$: k ist konstant, also $\frac{dk}{dt} = 0$. 5) Bei ungefähr $H_2SO_4,100H_2O$: $\frac{ds}{dp}$ = Minimum; $\frac{p}{s-s_0}$ = Maximum; $\frac{dk}{dt} > 0$, wie beim Wasser. — Siehe a. bei elektrischem Leitvermögen.

Relative, scheinbare *Zusammendrückbarkeit* der 700-, bzw. 1500-moleküligen wss. Lsg. = 0.970, bzw. 0.920; relative molekulare Zusammendrückbarkeit der 700-, bzw. 1500-moleküligen wss. Lsg. = 0.984, bzw. 0.942. RÖNTGEN u. SCHNEIDER (*Wied. Ann.* **29**, (1886) 165; *J. B.* **1886**, 130).

5. *Oberflächenspannung.* — Beträgt für H_2SO_4 vom spez. Gew. 1.85 = 6.33. De Heen (*Bull. Acad. Belg.* [3] 23, (1892) 235; *J. B.* **1892**, 52). Sowohl durch Addition von H_2SO_4 zu W. als auch umgekehrt wird dieselbe erhöht und erreicht bei Mischung ungefähr gleicher Teile ein Maximum. — Für starke Lsgg. von H_2SO_4 in W. haben Temperaturänderungen nur geringen Einfluß auf die Oberflächenspannung. Linebarger (*J. Americ. Chem. Soc.* 22, (1900) 5; *C.-B.* **1900**, 1, 580). — Der Differentialquotient $\frac{d(\alpha v^{2/3})}{dt}$ (α = Oberflächenspannung, v = Molekularvolumen) = 0.230 zwischen 2° und 60°. Eötvös (*Wied. Ann.* 27, (1886) 448; *J. B.* **1886**, 82). — Das der Oberflächenspannung proportionale Prod. aus Steighöhe und Dichte h.d beträgt in 700-, bzw. 1500-moleküliger Lsg. 111.55, bzw. 112.49. Röntgen u. Schneider (*Wied. Ann.* 29, (1886) 165; *J. B.* **1886**, 130).

6. *Zähigkeit.* — Nimmt bei Zusatz von Wasser zu konz. H_2SO_4 anfangs zu, erreicht bei 18 g W. ein Maximum und wird dann wieder kleiner. Graham. — Das gilt nur für Tempp. bis 65° und ist wahrscheinlich auf B. des Hydrates H_2SO_4,H_2O, das sich bei 65° zersetzt, zurückzuführen. Bei höheren Tempp. nimmt die Zähigkeit mit zunehmendem Wassergehalt stetig ab. d'Arcy (*Phil. Mag.* [5] 28, (1889) 221; *Ber.* 22, (1889) 629; *J. B.* **1889**, 173). — *Ausflussgeschwindigkeit und kapillare Steighöhen* s. Knietsch (*Ber.* **34**, (1901) 4113).

7. *Diffusion.* — Wss. H_2SO_4 diffundiert in W. langsamer als wss. Lsgg. von HCl, HNO_3,KOH, schneller als solche von NH_3,NaOH.NaCl,$MgSO_4$. Coleman (*Phil. Mag.* [5] **24**, (1887) 471; *J. B.* **1887**, 193). — Der relative Diffusionskoeffizient k, bezogen auf K_2SO_4, beträgt, wenn in 100 T. W. von jedem Salze gelöst sind:

	1.0 g	5 g	2.5 g	1.25 g	Mittel für 2.5 g
=	1.017	0.978	0.973		0.99.

Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [5] 2, (1874) 546; *Arch. phys. nat.* [2] **50**. (1874) 89; *J. B.* **1874**, 38). — k für H_2SO_4,71.3H_2O bei 11.3° = 1.12; für H_2SO_4,686H_2O bei 9° = 1.14, bei 7.5° = 1.03. Scheffer (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 395; *J. B.* **1888**, 277). k für verdd. Lsgg. = $225 \times 10^{-7} \frac{cm^2}{sec.}$. Umoff (*J. russ. phys. Ges.* **23**, (1892) 2, 335; *Wied. Ann., Beibl.* **16**, (1892) 180; *J. B.* **1892**, 255). — Stefan (*Monatsh.* **10**, (1889) 201; *J. B.* **1889**, 210) gibt 1.82 an. — H_2SO_4 diffundiert durch eine Ferrocyankupfermembran im Gegensatz zu den Sulfaten von K, Na und Li. Tammann (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 259; *J. B.* **1892**, 250).

8. *Optisches.* a) *Brechungsindex.* — Wächst bis zu einem Maximum, welches der Konzentration H_2SO_4,H_2O entspricht. Van der Willigen (*Arch. néerl. sc. nat.* **3**, (1868) 122; *Arch. Mus. Teyler* **1868**, 1, 74 und 161). Die Werte von van der Willigen zeigen bei Kurvenzeichnung Knicke bei 84.5 % (H_2SO_4,H_2O), 57.7 % ($H_2SO_4,4H_2O$) und 24 bis 30 % H_2SO_4. Pickering (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 99; *Chem. N.* **66**, (1893) 277; *C.-B.* **1893**, 1, 4). — Die Kurve, welche die Brechungsindices als Funktion des H_2SO_4-Gehaltes darstellt, zeigt Knickpunkte bei 56.5; 73.0; 79.5; 84.5 % H_2SO_4 entsprechend den Hydraten $H_2SO_4,4H_2O$; $H_2SO_4,2H_2O$; $H_2SO_4,1^1/_2H_2O$; H_2SO_4,H_2O. Féry (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1309; *J. B.* **1892**, 476). Siehe a. Handl u. Weiss (*Ber. Wien. Akad.* 1858, 30); Kohlrausch u. Hallwachs (*Wied. Ann.* **53**, (1894) 14); Le Blanc (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 553).

b) *Molekularrefraktion* nach Gladstone u. Hibbert (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 1838):

% Gehalt an H_2SO_4	Molekularrefraktion für $H\alpha$	D	$H\beta$	% Gehalt an H_2SO_4	Molekularrefraktion für $H\alpha$	D	$H\beta$
98.00	22.32	22.47	22.66	37.20	22.73	22.80	23.20
89.75	22.44	22.55	22.80	21.00	22.86	22.96	23.07
80.05	22.49	22.61	22.87	11.30	22.96	22.94	23.22
71.90	22.56	22.66	22.92	5.80	23.00	22.75	22.92
63.20	22.51	22.65	22.94				

Siehe a. Gladstone (*Phil. Mag.* [4] **36**, (1868) 311).

c) *Spektrum.* — Dasselbe wächst mit dem Prozentgehalt an H_2SO_4 und erreicht ein Maximum für 81.41 % H_2SO_4. Van der Willigen (*Arch. néerl.* **3**, (1868) 122).

9. *Dampfdruck.* —

Spez. Gew.	%-Gehalt	Temp.	Relative Dampfspannung
1.310	40.5	16.2	0.54
1.392	49.3	9.8	0.32
1.401	50.2	8.8	0.31
1.439	54.1	14.7	0.245
1.447	54.7	15.6	0.24

Bei der Dissoziation von Salzhydraten über konz. H_2SO_4 und bei der Einw. von verd. H_2SO_4 auf wasserhaltige Salze in einem verschlossenen Raume stellt sich ein Gleichgewichtszustand her. MÜLLER-ERZBACH (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 113; *J. B.* **1888**, 259; *J. B.* **1884**, 131).

Dampfdrucke wässeriger Lsgg. bei 0° nach DIETERICI (*Wied. Ann.* **50**, (1893) 60; *J. B.* **1894**, 49):

Konz. in Normalitäten	rel. Dampfdruckerniedrigung	Dampfdrucke in mm Hg	Konz. in Normalitäten	rel. Dampfdruckerniedrigung	Dampfdrucke in mm Hg
0 607	0.01835	4.535	5.598	0.3597	2.952
1.040	0 0363	4.452	8.164	0.5495	2.077
1.903	0.0728	4.284	9.430	0.6360	1.679
2.681	0.1199	4.065	11.69	0.7387	1.206
3.792	0.2059	3.664	16.19	0.8780	0.569
4.908	0.3003	3.238	22.18		0.164

Molekulare Dampfspannungsverminderung bei 0° nach DIETERICI (*Wied. Ann.* **67**, (1899) 865):

Konz. in Normalitäten	Dampfdruckverminderung	molekulare Dampfspannungsverminderung
0.9505	0.1680 mm Hg	0.177
0 4483	0 0767	0.171
0.2323	0.0391	0.168
0.1472	0.0246	0.167
0.1106	0 0199	0.180
0.0624	0.0105	0.168

Tabelle von BURT (*Chem. N.* 88, (1903) 275; *J. B.* **1903**, 348):

Säurekonz.	Temp.	Tension	Säurekonz.	Temp.	Tension
54.70 %	131°	637.1 mm	79.57 %	132 5°	70.2 mm
54.70	131	637.2	79.57	132.5	70.2
62.07	131	497.9	72.88	157	421.6
62.07	131	497.7	72.88	157	421.6
62.07	131	497.7	79.57	157	182.4
72.88	132	200.2	79.57	157	182.2
72.88	132	200.3			

Ueber Dampfdrucke in konz. Lsgg. s. BRIGGS (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, (1903) 1275); SOREL (*J. Soc Chem. Ind.* 9, (1890) 75 ; BURT (*Proc. Chem. Soc.* 20, (1904) 182; *J. Chem. Soc.* 85, (1904) 1339; *C.-B.* **1904**, 2, 1691); bei 20. 40, 60, 80 100° s. KNIETSCH (*Ber.* 34, (1901) 4112). Siehe a. REGNAULT (*Ann. Chim.* 15, 179). — Der Durchmesser der Dampftensionssphäre beträgt 2 bis 3 cm. BEYERINCK (*J. B.* **1892**, 49).

10. *Siedepunkte.* — Tabelle von DALTON s. dessen *N. Syst.* 2, 210.

Tabelle nach LUNGE (*Ber.* **11**, (1878) 373):

% H_2SO_4	Sdp.	Barometerstand red. auf 0°	% H_2SO_4	Sdp.	Barometerstand red. auf 0°
95.3	297 °	718.8	69.5	169	730.1
92.8	280	723.9	67.2	160	728.8
90.4	264	720.6	65.4	158.5	730.1
88.7	257	726.0	64.3	151.5	730.1
86.6	241.5	720.1	59.4	143	730.1
84.3	228	720.5	56.4	133	730.1
81.8	218	726.0	50.3	124	730.1
80.6	209	720.6	45 3	118.5	730.1
78.9	203.5	725.9	41.5	115	730.1
77.5	197	725.2	34.7	110	732.9
75.3	185.5	725.2	27.6	107	732.9
73.9	180	725.2	15 8	103 5	732.9
71.5	173	725.2	8.5	101.5	735.0

Sdpp. konzentrierter Lsgg. s. a. KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4110).

11. *Gefrierpunkte* und *Schmelzpunkte*. — Nach LUNGE (*Ber.* **14**, (1881) 2649):

Spez. Gew. bei 15°	° BAUMÉ	Gefrierpunkt	Schmelzpunkt
1.671	58	fl. bei —20°	
1.691	59	„ „ „	
1.712	60.05	„ „ „	
1.727	60.75	—7.5°	—7.5°
1.732	61.0	—8.5	—8.5
1.749	61.80	—0.2	+4.5
1.767	62 65	+1.6	+6.5
1.790	63.75	+4.5	+8.0
1.807	64.45	—9.0 (durchschnittlich)	—6.0
1.822	65.15	fl. bei —20°	
1.842	66	„ „ „	

Nach THILO (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 1688; *C.-B.* **1893**, 1, 8):

Formel	% H_2SO_4	Gefrierpunkt	Formel	% H_2SO_4	Gefrierpunkt
H_2SO_4	100	+10.5°	$H_2SO_4,10H_2O$	35.25	—88°
	95.2	—24.5°	$H_2SO_4,14$ „	28.00	—40°
	88.88	—55°	$H_2SO_4,20$ „	21.40	—17°
H_2SO_4,H_2O	84.48	+ 3.5°	$H_2SO_4,50$ „	9.82	— 3.5°
	83.04	+ 8°	$H_2SO_4,75$ „	6.77	0°
	80.09	+ 1.5°	$H_2SO_4,300$ „	1.78	+ 4.5°
	77.2	—14°	$H_2SO_4,400$ „	1.34	+ 1°
$H_2SO_4,2H_2O$	73.08	—70°	$H_2SO_4,1000$ „	0.54	— 0.5°
„ ,4 „	57.65	—40°			

Der H_2SO_4-Gehalt des gefrorenen und fl. Teiles ist ungefähr an den Punkten, wo die Gefrierpunktskurve ihr Maximum oder Minimum erreicht, gleich. Sonst ist im allgemeinen der fl. Teil reicher an H_2SO_4 und zwar um so mehr, als die Originalschwefelsäure verdünnter und die Temp., bei der die Trennung erfolgte, niedriger war. THILO.

Nach PICTET (*Compt. rend.* **119**, (1894) 642; *C.-B.* **1894**, 2, 961):

Formel	% H_2SO_4	Spez. Gew.	Gefrierpunkt	Formel	% H_2SO_4	Spez. Gew.	Gefrierpunkt
H_2SO_4	100	1.842	+10.5°	$H_2SO_4,15H_2O$	26.63	1.196	—34.0°
H_2SO_4, H_2O	84.48	1.777	+ 3.5	$H_2SO_4,16$ „	25.39	1.187	—26.5
$H_2SO_4,2$ „	73.08	1.650	—70.0	$H_2SO_4,18$ „	23.22	1.170	—19.0
$H_2SO_4,4$ „	57.65	1 476	—40.0	$H_2SO_4,20$ „	21.40	1.157	—17.0
$H_2SO_4,6$ „	47.57	1.376	—50.0	$H_2SO_4.25$ „	17.88	1.129	— 8.5
$H_2SO_4,8$ „	40.50	1.311	—65.0	$H_2SO_4,50$ „	9.82	1.067	— 3.5
$H_2SO_4,10$ „	35.25	1.268	—88.0	$H_2SO_4,75$ „	6.77	1.045	0.0
$H_2SO_4,11$ „	33.11	1.249	—75.0	$H_2SO_4,100$ „	5.16	1.032	+ 2.5
$H_2SO_4,12$ „	31.21	1.233	—55.0	$H_2SO_4,300$ „	1.78	1.007	+ 4.5
$H_2SO_4,13$ „	29.52	1.219	—45 0	$H_2SO_4,1000$ „	0.54	1.001	+ 0.5
$H_2SO_4,14$ „	28.00	1.207	—40.0				

Schmelzpp. konzentrierter Lsgg. s. KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4100). — Die Gefrierpunktskurve besteht aus vier Stücken, die durch Minimalpunkte voneinander getrennt sind. Auf dem ersten Stück scheidet sich W. aus, auf dem zweiten das Hydrat $H_2SO_4,4H_2O$, auf dem dritten H_2SO_4,H_2O, auf dem vierten H_2SO_4. PICKERING (*J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 331; *Ber.* **23**, (1890) R. 376). — Die Kurve verdünnter Lsgg. zeigt Krümmungswechsel bei 0.07, 0.35 und 0.8% H_2SO_4. PICKERING (*Ber.* **25**, (1892) 1099). — Nach PFAUNDLER u. SCHNEGG (*Ber. Wien. Acad.* (2. Abt.) **71**, (1874) 351) sinkt die Erstarrungstemp. bis ca. 35% H_2SO_4 (= $H_2SO_4.10H_2O$) und zwar nicht proportional dem Gehalt an H_2SO_4, sondern bedeutend rascher. Zwischen 35 und 74% kann keine Kristallisation hervorgebracht werden; von 74.3% an steigt der Erstarrungspunkt wieder bis zu einem Maximum von 8.81°, welches

genau mit dem Hydrat H_2SO_4,H_2O (84.48% H_2SO_4) zusammenfällt, und sinkt dann wieder bis unter —40°; das Minimum liegt bei 93.4%, dem keine einfache stöchiometrische Zus. entspricht (am nächsten käme $5H_2SO_4,2H_2O$ mit 93.16% H_2SO_4); von 93.4 bis 100% steigt der Erstarrungspunkt wieder sehr rasch bis 6.79°, dem Erstarrungspunkt von H_2SO_4. Mit Ausnahme des reinen Mono- und Dihydrates liefert jede Säure Kristalle, welche sich in ihrem Prozentgehalt von der Fl. unterscheiden, und stets nähert sich dieser Prozentgehalt dem Mono- oder Dihydrat. Der neutrale Punkt, welcher die Gebiete dieser beiden Hydrate scheidet, trifft in dasselbe Intervall in der Nähe von 93.4%, in welches das Minimum des Erstarrungspunktes fällt. — Siehe a. Puchot (*Compt. rend.* 78, (1874) 140; *J. B.* **1874**, 200); Hillmayr (*Monatsh* 18. (1897) 27; *C.-B.* **1897**, 1, 844); Altschul (*Z. ges. Kälte-Industrie* **4**, (1897) 11; *J. B.* **1897**, 517). — Der Erstarrungspunkt der 1/2 molekularen H_2SO_4-Lsg. liegt bei —2.00° (statt —1.85°); die Säure ist also etwas dissoziiert. Ostwald (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 78; *J. B.* **1888**. 130). — Die Punkte der eutektischen Lsgg. fand Biron (*J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 517; *J. B.* **1899**, 431) bei —41° und 75% für H_2SO_4,H_2O und $H_2SO_4,2H_2O$; bei —50° und 68% für $H_2SO_4,2H_2O$ und $H_2SO_4,4H_2O$.

Gefrierpunktserniedrigung. — Nach Jones (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 629):

Konz. in Normalitäten	Gefrierpunkts-erniedrigung	Konz. in Normalitäten	Gefrierpunkts-erniedrigung
0.001348	0.0073°	0.03550	0.1575
0.003591	0.0184	0.05679	0.2330
0.005825	0.0293	0.07736	0.3087
0.0 8053	0.0388	0.09725	0.3838
0.01027	0.0487	0.1165	0.4543
0.01348	0.0623		

Molekulare Gefrierpunktserniedrigung Δ nach Loomis (*Wied. Ann.* **51**, (1894) 500; *J. B.* **1894**, 58), wobei m die Anzahl Gewichtsmoleküle im Lit. W. bedeuten:

m =	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20
$\frac{\Delta}{m}$ =	4.493	4.310	4.130	3.968	3.850

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in fl. HCN beträgt durchschnittlich 19.5. Lespian (*Compt. rend.* **140**, (1905) 855; *C.-B.* **1905**, 1, 1314).

12. *Dissoziation.* — H_2SO_4 ist in wss. Lsg. weniger dissoziert als das Kaliumsalz; sie zerfällt in drei Ionen; wahrscheinlich bilden sich zunächt die Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{SO_4}H$; $\overset{-}{SO_4}H$ zerfällt dann weiter in $\overset{+}{H}$ und $\overset{=}{SO_4}$. Jones (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 628). Siehe a. bei Elektrolyse (Seite 534). — Die Dissoziation einer Säure, die 1 Grammmolekül in 200 Lit. W. enthält, beträgt bei 100° = 128.9. Trevor (*Z. physik. Chem.* 10, (1892) 335). — Der Dissoziationskoeffizient (das Maß der Ionisation) ist, bezogen auf die Normallösung, = 2.08. Traube (*Ber.* 25, (1892) 2528). — Durch Zusatz von Nichtleitern, wie Alkoholen, Zuckerarten, wird die Dissoziation erniedrigt. Arrhenius (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 487; *J. B.* **1892**, 435). — Wird durch H_2O_2 in stärkerem Grade dissoziert als durch Wasser. Jones u Murray (*Am. Chem. J.* **30**, (1903) 205; *C.-B.* **1903**, 2, 930). — Ionisation verdünnter H_2SO_4-Lsgg. s. Whetham (*Proc. Roy. Soc.* **66**, (1900) 192). —

13. *Affinitätsgrösse.* — Beträgt, bezogen auf HCl = 100, bei 25° = 73.9 (berechnet als Quadratwurzel aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten bei der Katalyse des Methylacetats); = 73.2 (ber. als Quadratwurzel der Inversionskonstante für Rohrzucker); = 65.1 (ber. aus dem elektrischen Leitungsvermögen); bei 65° = 65.4, bei 100° = 59.4 (ber. aus der Verseifung von Acetamid), Ostwald (*J. prakt. Chem.* (2) 27, (1883) 1; 28, (1883) 449; **29**, (1884) 401; **30**, (1884) 93 und 225; *J. B.* **1883**, 18; **1884**, 265); = 57.9 (ber. aus der Einw. auf die Rk. zwischen HJO_3 und SO_2). Höpke (*C.-B* **1888**, 1456; *J. B.* **1888**, 211). — Volumchemischer Affinitätskoeffizient für $^1/_2 H_2SO_4$ = 66. Ostwald (*J. prakt. Chem.* (2) **28**, (1883) 449). — Proportional dem Affinitätskoeffizienten ist die Beschleunigung von Oxydations- und Reduktionsvorgängen durch die Ggw. freier H_2SO_4. Ostwald (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 127; *J. B.* **1888**, 48). — Durch Ggw. der Neutralsalze wird die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert. Trey (*J. prakt. Chem.* (2) **34**, (1886) 353; *J. B.* **1886**, 35). — Siehe a. Kablukow (*Ber.* 25, (1892) 152).

Die *Inversionskonstante* für Rohrzucker wurde von Ostwald (*J. prakt. Chem.* (2) **31**, (1885) 310) für 1 Grammmolekül, gel. in 200 Lit. W., bei 25° zu 0.05298, für 1 Gramm-

molekül, gel. in 8 Lit. W. bei 25° zu 0.04112 bestimmt. — Dieselbe beträgt nach TREVOR (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 333) bei 100°

für 1 g.-Mol., gel. in 200 Lit. W. = 23.1
" " " " " " 512 " " = 24.1
" " " " " " 1024 " " = 25.9
" " " " " " 8 " " = 23.10;

nach SPOHR (*J. prakt. Chem.* (2) **32**, (1885) 51) für 1 g.-Mol., gel. in 8 Lit. W. bei 40° = 0.3264, bei 55° = 2.0120. — Prozentische Aenderung der Inversionskonstante mit der Temp. s. SPOHR (*J. prakt Chem.* [2] **32**, (1885) 32; *J. B.* **1885**, 1749).

14. *Elektrische und magnetische Eigenschaften.* — *Elektrisches Leitvermögen.* — Nach KOHLRAUSCH (*Pogg.* **159**, (1876) 257; *J. B.* **1876**, 116). K = das auf Hg = 1 bezogene Leitvermögen bei 18°, multipliziert mit 10^8; $\varDelta$ = mittlerer Zuwachs des Leitvermögens für 1° zwischen 18 und 26°.

%-Gehalt	spez. Gew. bei 18°	K	$\varDelta$	%-Gehalt	spez. Gew. bei 18°	K	$\varDelta$
1		429	0.0112	60	1.5019	3487	0.0213
2.5	1.0161	1020	0.0115	65	1.5577	2722	0.0230
5	1.0331	1952	0.0121	70	1.6146	2016	0.0256
10	1.0673	3665	0.0128	75	1.6734	1421	0.0291
15	1.1036	5084	0.0136	80	1.7320	1032	0.0349
20	1.1414	6108	0.0145	84		915	0.0369
25	1.1807	6710	0.0154	85	1.7827	916	0.0365
30	1.2207	6912	0.0162	90	1.8167	1005	0.0320
35	1.2625	6776	0.0170	92		1030	0.0295
40	1.3056	6361	0.0178	95	1.8368	958	0.0279
45	1.3508	5766	0.0186	97	1.8390	750	0.0286
50	1.3984	5055	0.0193	99.4	1.8354	80	0.0400
55	1.4487	4280	0.0201				

Das Leitvermögen fängt, wenn man vom Gehalt 0 bis zum Anhydrid geht, mit einem von 0 nicht wesentlich verschiedenen Werte an und hört mit demselben Werte auf; dazwischen liegen 3 Maxima und 2 Minima, welch letztere den Verbb. H_2SO_4 und H_2SO_4,H_2O entsprechen. Mit wachsender Temp. verwischen sich die Minima und Maxima. Das Maximalleitungsvermögen ist wenig verschieden dem von HNO_3 und HCl; die Differenzen werden bei steigender Temp. immer kleiner. — Bei Säuren, die 78.37 bis 90.67% SO_3 enthalten, fällt bei zunehmender Konz. bis zu 81.43% SO_3 die Kurve, welche das Leitungsvermögen darstellt, schnell ab, steigt bei weiter zunehmender Konz. ebenso schnell wieder an, erreicht ein Maximum bei etwa 83.3% SO_3 und fällt weiter abermals ziemlich steil ab. Bei 88.7% SO_3 wird sie flacher, zeigt aber bei 89.9% SO_3 (derjenigen Konz., welche der reinen $H_2S_2O_7$ entspricht) kein Minimum, sondern nähert sich kontinuierlich der Null. Weder für das Hydrat $3H_2O,SO_3$, noch für $H_2O,3SO_3$ und $H_2O,4SO_3$ finden Minima des Leitungsvermögens statt. KOHLRAUSCH (a. a. O. und *Wied. Ann.* **17**, (1882) 69; *J. B.* **1882**, 152). — Nach BOUTY (*Compt. rend.* **99**, (1884) 31; **108**, (1889) 393; *J. B.* **1889**, 289) leitet sehr verd. wss. H_2SO_4 310-mal schlechter als Neutralsalzlsgg. gleicher Konzentration. Die Vermehrung des Widerstandes verdünnter Lsgg. erreicht bei gewöhnlicher Temp. ein Minimum bei Lsgg. von $1H_2SO_4 : 500H_2O$. Konzentrierte Lsgg. zeigen zwischen 0° und 18° ein Maximum für $H_2SO_4,{}^1/_2H_2O$, ein Minimum für H_2SO_4,H_2O und wieder ein Maximum für $H_2SO_4,15H_2O$. Das molekulare Leitungsvermögen zeigt ein Minimum für H_2SO_4,H_2O und wächst dann sehr schnell mit der Verdünnung. — Das elektrische Leitungsvermögen der Normallösung bei 18°, bezogen auf Hg von 4°, beträgt 183×10^{-7}. LOOMIS (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 547; *C.-B.* **1897**, 1, 1114). — Aequivalente Leitungsfähigkeit von Lsgg., die im Liter enthalten

$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$ Aequivalente H_2SO_4
= 58.5	63.6	68.3	73.7	79.9

LENZ (*Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 710; *Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg* [5] 26, Nr. 3; *J. B.* **1878**, 142). Leitfähigkeit bei unendlicher Verd. und 0° = 370, KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **26**, (1885) 204); = 356, ARRHENIUS (*J. B.* **1885**, 265). — Siehe a. PAALZOW (*Pogg.* **134**, (1868) 618); GROTZIAN (*Pogg.* **151**, (1874) 378); KOHLRAUSCH u. NIPPOLDT (*Pogg.* **138**, (1869) 280 und 370); OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 307; *J. B.* **1885**, 12); PICKERING (*Ber.* **25**, (1892) 1099); KLASTEN (*Wied. Ann. Beibl.* **16**, (1892) 378; *J. B.* **1892**, 431); KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4109). — Einfluß der

Temp. auf das Leitungsvermögen s. EXNER u. GOLDSCHMIEDT (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) **76**, (1878) 455; **78**, (1879) 575; *Wied. Ann.* **4**, (1878) 417; *J. B.* **1878**, 144; **1879**, 136); PICKERING. — Röntgenstrahlen haben keinen Einfluß auf das Leitungsvermögen. v. HEMPTINNE (*Z. physik. Chem.* **21**, (1897) 493; *J. B.* **1897**, 236). — Elektrolyte zeigen in H_2SO_4 größere Leitfähigkeit als in wss. Lsg. WALDEN (*C.-B.* **1902**, 1, 700). —

Ueberführungszahl. — Die Ueberführungszahl für die Anionen steigt mit der Konz. gemäß des Zerfalls der H_2SO_4 bei höherer Konz. in die Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{SO_4H}$ (neben $\overset{++}{HH}$ und $\overset{--}{SO_4}$); sie beträgt

in 5%iger Lsg. 0.191 bis 0.198
„ 40 „ „ 0.218
„ 81 „ „ 0.644

Die Stromdichte hat auf die Ueberführungszahl keinen Einfluß. Mit der Temp. steigt die Ueberführungszahl, trotzdem die B. von HSO_4-Ionen abnimmt, infolge Aenderung der Reibungswiderstände. STARCK (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 385; *C.-B.* **1899**, 2, 468). — Nach TOWER (*J. Americ. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1039; *C.-B.* **1904**, 2, 1278) beträgt die Ueberführungszahl in verdd. Lsgg. bei $t^0 = 0.1788 + 0.0011\ (t - 20^0)$ und die Beweglichkeit des SO_4'-Ions im Mittel = 70. — Siehe a. HITTORF (*Wiedemann, Elektrizität* II, 587). —

Die Zersetzungsspannung für das Anion $\overset{-}{SO_4}$ beträgt in normaler Lsg. 1.9 Volt, für das Anion $\overset{-}{SO_4}H$ 2.6 Volt. NERNST (*Ber.* **30**, (1897) 1547; *J. B.* **1897**, 38). —

Polarisation. — Die elektromotorische Kraft der Polarisation zwischen Platinelektroden beträgt 2.388; die dabei entstehende Wärmetönung = 0.11007 Kal. (nach FAVRE = 0.10948 Kal.); die sekundäre Wärme = 0.04171 Kal., JAHN (*Wied. Ann.* **28**, (1886) 498; *J. B.* **1886**, 271); die Zersetzungswärme = 0.6836 Kal., THOMSEN. - Die Polarisation zwischen Platinelektroden hat, ebenso wie die Leitfähigkeit, ein Minimum für H_2SO_4,H_2O, und ihr Verlauf zeigt eine Sprungstelle für $H_2SO_4,5H_2O$ bis $H_2SO_4,6H_2O$, indem bei der Elektrolyse H_2SO_4,H_2O zerfällt in H_2 einerseits, SO_3 und H_2O_2 anderseits. Wenn die Verd. bis $H_2SO_4,6H_2O$ fortgeschritten ist, erfolgt schließlich die diesem Hydrat entsprechende Zerlegung unter B. von $H_2S_2O_8$. BOUTY (*Compt. rend.* **108**, (1889) 393; *J. B.* **1889**, 289). — Siehe a. RICHARZ (*J. B.* **1885**, 283).

Dielektrizitätskonstante. — Dieselbe zeigt für Gemische von H_2SO_4 und W. keine Beziehung zur Leitfähigkeit und ändert sich nicht proportional dem Verhältnis der gemischten Fll.; sie beträgt 39 bis 47.9. WEBER (*Arch. phys. nat.* [3] **29**, (1893) 571; *J. B.* **1893**, 208). – Einfluß der Temp. auf die Dielektrizitätskonstante s. DEWAR u. FLEMING (*Proc. Roy. Soc.* **62**, (1897) 250).

Bringt man in eine H_2SO_4-Lsg. Quecksilberelektroden so entsteht ein Thermostrom, dessen Stärke bei schwachen Lsgg. (1 : 79 Vol. W.) mit der Konz. wächst, bei starken Lsgg. (1 : 39 Vol. W.) fällt, bei noch stärkeren (1 : 19 Vol. W.) wieder wächst. GORE (*Proc. Roy. Soc.* **29**, (1879) 472; *J. B.* **1880**, 175).

Ein Tropfen konzentrierter oder verdünnter H_2SO_4 erfährt auf der Oberfläche quecksilberreicher Amalgame von Pb, Zn, Cu, Sn, Sb, nicht aber Pt, Au und Ag Impulsionen. SABINE (*Phil. Mag.* [5] **6**, (1878) 211; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 613; *J. B.* **1878**, 154). — Ueber elektrolytische Zers. durch Amalgame s. OVERBECK u. EDLER (*Wied. Ann.* **42**, (1891) 209; *J. B.* **1891**, 292). —

Bei ruhigem Verdampfen findet aus elektrisierten wss. H_2SO_4-Lsgg. keine Konvektion der Elektrizität statt. BLAKE (*Ber. Berliner Akad.* **1882**, 635; *J. B* **1882**, 137).

Kapillarelektrische Eigenschaften der verd. Säure s. GOUY (*Compt. rend.* **121**, (1895) 765; *J. B.* **1895**, 334). —

Spezifische magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes. — Beträgt für konz. H_2SO_4 0.3915, die molekulare Drehung = 2.1317. WACHSMUTH (*Wied. Ann.* **44**, (1891) 377, *J. B.* **1891**, 366). — Bei konz. Lsgg. bis zu $H_2SO_4,3H_2O$ fällt die Drehung bei geringer Verd. schnell, bei starker Verd. weniger schnell. Bei Verd. bis zu 9% widerspricht die Aenderung des magnetischen Drehungsvermögens mit der Temp. und Konz. der Dissoziationstheorie PERKIN (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 57; *C.-B.* **1893**, 1, 5). — Es findet kein Widerspruch mit der Dissoziationstheorie statt, da die Zunahme des Leitververmögens bei Temperaturerhöhung faßt ausschließlich auf die vermehrte Geschwindigkeit der Ionen zurückzuführen ist. WALKER (*Phil. Mag.* **32**, (1891) 355; *C.-B.* **1893**, 1, 4). — Die Kurven der Drehung deuten auf die Ggw. der Hydrate H_2SO_4,H_2O (84% H_2SO_4) und $H_2SO_4,4H_2O$ (58% H_2SO_4) hin. PERKIN; PICKERING (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 99; *Chem. N.* **66**, (1893) 277; *C.-B.* **1893**, 1, 4). Siehe a. FORCHHEIMER (*Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 20).

15. *Spezifische Wärme, Molekularwärme, Wärmekapazität, Wärmeleitungsvermögen.* —

Für $SO_3,\alpha H_2O$:

α	spez. Wärme	Molekular-wärme	Bestimmt von
1	0.341	33.4	PFAUNDLER (*J. prakt. Chem.* **101**, (1867)).
2	0.448	52.0	
3	0.430	63.0	
5	0.545	92.7	THOMSEN (*Ber.* **3**, (1870) 718) bei 18°.
10	0.700	182.0	
20	0.820	360.8	
50	0.918	899.6	
100	0.955	179.5	
200	0.976	369.1	
51	0.9155	914	MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, (1876) 410; *Arch. phys. nat.* **55**, (1876) 113; *J. B.* **1876**, 70) bei 16.20°
101	0.9545	1812	
201	0.9747	3604	

Tabelle von BODE (*Z. angew. Chem.* **1889**, 244; *J. B.* **1889**, 227):

° BAUMÉ	spez. Gew.	spez. Wärme	° BAUMÉ	spez. Gew.	spez. Wärme
66	1.842	0.3315	35	1.320	0.67
63	1.774	0.38	30	1.263	0.73
60	1.711	0.41	25	1.210	0.78
55	1.615	0.45	20	1.162	0.82
50	1.530	0.49	15	1.116	0.87
45	1.453	0.55	10	1.075	0.90
40	1.383	0.60	5	1.037	0.95

Tabelle von BIRON (*J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 171; *J. B.* **1899**. 429):

Anzahl Mol. H_2O auf 1 Mol. H_2SO_4 in der Lsg.	% Gehalt an H_2SO_4	spez. Wärme	Differenz aus der berechneten und beobachteten spez. Wärme	Elektrisches Aequivalent-leitvermögen
0	100	0.3352	+ 0	0.4572
0.2976	94.82	0.3554	+ 1.48	2.995
0.4856	91.81	0.3786	+ 1.19	3.412
0.9246	85.48	0.4345	— 0.31	3.401
1	84.48	0.4408	— 0.27	3.439
1.5439	77.91	0.4517	+ 3.84	4.922
2	73.13	0.4628	+ 6.83	7.462
3	64.47	0.5012	+ 10.68	15.34
5	52.13	0.5805	+ 13.74	35.49
6	47.57	0.6152	+ 14.14	45.24
7	43.75	0.6475	+ 13.83	55.24
10	35.25	0.7231	+ 11.85	82.45
13	29.52	0.7717	+ 10.67	104.4
16	25.39	0.8041	+ 10.49	121.5
20	21.38	0.8339	+ 10.94	138.8
50	9.82	0.9171	+ 17.61	186.5
200	2.65	0.9763	+ 22.53	208.4
1600	0.3391	0.9967	+ 28.8	244.3

Zusammenhang mit der äquivalenten Leitfähigkeit s. Wärmekapazität. — Spezif. Wärme konzentrierter Lsgg. s. a. KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4103).

Die spezif. Wärme γ_n für Lsgg. von H_2SO_4 in n Mol. W. berechnet sich nach THOMSEN u. MARIGNAC aus $\gamma_n = \frac{2.5 + n}{7.3 + n}$, nach MATHIAS (*J. B.* **1888**, 312) aus $\gamma_n = \frac{a + n}{(b + n).c}$. Siehe auch CATTANEO (*Nuov. Cim.* [3] **26**, (1889) 50; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 24; *J. B.* **1890**, 266).

Tabelle von PFAUNDLER (*Ber.* 3, (1870) 799):

Temp.-Intervall von 22° bis	Wärmekapazität			Molekularwärme		
	H_2SO_4	H_2SO_4,H_2O	$H_2SO_4,2H_2O$	H_2SO_4	H_2SO_4,H_2O	$H_2SO_4,2H_2O$
60°	—	—	0.442	—	—	59.228
70	—	0.444	0.446	—	51.504	59.764
80	0.355	0.447	0.450	34.790	51.852	60.300
90	0.356	0.450	0.455	34.888	52.200	60.970
100	0.358	0.454	0.459	35.084	52.664	61.506
110	0.359	0.458	0.462	35.182	53.128	61.908
120	0.360	0.461	0.466	35.280	53.476	62.444
130	0.362	0.465	0.470	35.476	53.940	62.980
140	0.364	0.469	0.474	35.672	54.404	63.516
150	0.365	0.472	0.478	35.770	54.752	64.032
160	0.367	0.475	0.482	35.966	55.100	64.588
170	0.370	0.479	—	36.260	55.564	—
180	—	0.482	—	—	55.912	—

Wärmekapazität der Lsgg. $H_2SO.nH_2O$ bei 18°

n	berechnet von TAMMANN (*Z. physik. Chem.* 18, (1895) 637)	gefunden von THOMSEN	gefunden von MARIGNAC
50	874	900	914
100	1760	1797	1812
200	3548	3595	3604

Nach BIRON (*J. russ. phys. Ges.* 31, (1899) 171; *C.-B.* 1899, 1, 1202; *J. B.* 1899, 429) besteht für Verdd. $> H_2SO_4.100H_2O$ zwischen der äquivalenten Leitfähigkeit Λ des elektrischen Stromes und der molekularen Wärmekapizitätserniedrigung D die Abhängigkeit: $D = 0.25\,\Lambda - 30$; D und Λ sind Funktionen der Konz. x: $\dfrac{\frac{\delta D}{\delta x}}{\frac{\delta \Lambda}{\delta x}} = \text{Konst.}$ — Die Hypothese von BERTHELOT (*Mécanique chimique* 1879), nach welcher die Verminderung der Wärmekapazität von Elektrolyten dadurch bewirkt wird, daß das W., indem es Hydrate bildet, seine Wärmekapazität vermindert, entspricht nach BIRON nicht den Tatsachen; die Ursache der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmekapazitätsverminderung muß vielmehr ein und dieselbe sein. —

Das *Wärmeleitungsvermögen* beträgt

	für reine H_2SO_4	für Säure vom spez. Gew. 1.083	1.496
zwischen 8° und 14°	376	409	404
„ 36° „ 28°	451	615	524

BEETZ (*Wied. Ann.* 7, (1879) 435; *J. B.* 1879, 97). — Der absolute Wert der Wärmeleitungsfähigkeit ist nach WEBER (*Ber. Berliner Akad.* 1885, 809; *J. B.* 1885, 123) für eine Säure, deren spez. Wärme bezogen auf die Masseneinheit $c = 0.348$, bezogen auf die Volumeneinheit $\varrho . c = 0.637$ beträgt (ϱ = spez. Gew. 1.831), $= 0.0459$. — CHREE (*Proc. Roy. Soc.* 43, (1887) 30; *J. B.* 1887, 209) bestimmte die Wärmeleitung für Säuren vom

spez. Gew.	1.054	1.10	1.14	1.18
zu	0.0759	0.0767	0.0765	0.0778 cm pro sec.

Nach JÄGER (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) 99, (1890) 245; *J. B.* 1890, 261) beträgt die Verminderung der Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers für je 1 % H_2SO_4: $\alpha \times 10^5 = 464$.

16. *Thermochemisches.* a) *Lösungswärme* beim Mischen mit W. und H_2SO_4 anderer Konzentration. — Das Minimum der Wärmeentwicklung bei der Verd. einer wss. H_2SO_4 mit einer dem Wassergehalt gleichen Menge W. zeigt sich nach THOMSEN (*Ber.* 6, (1873) 701) für denjenigen Verdünnungsgrad der Säure, bei welchem die Molekularwärme der Säure gleich derjenigen des in der Säure enthaltenen W. ist; das ist der Fall, wenn die zu verdünnende Säure 50 Mol. W. enthält:

α	$(SO_3,\alpha H_2O), \alpha H_2O$	α	$(SO_3,\alpha H_2O), \alpha H_2O$
20	+ 0.389 Kal.	100	+ 0.206 Kal.
30	+ 0.236 „	200	+ 0.248 „
40	+ 0.193 „	400	+ 0.328 „
50	+ 0.174 „	800	+ 0.216 „
60	+ 0.202 „		

Das Maximum der Wärmeentwicklung berechnet THOMSEN nach $(H_2SO_4,\alpha H_2O),\alpha H_2O = \frac{\alpha nC}{(\alpha + n)(2\alpha + n)}$; es findet statt für $\alpha\sqrt{2} = n$. — Ein Maximum liegt bei H_2SO_4,1.284H_2O, wenn diese Säure mit 1.284 Mol. W. verdünnt wird, ein zweites bei $\alpha = 400$.

Nach PFAUNDLER (*Ber.* **3**, (1870) 799) beträgt die Wärmeentwicklung beim Mischen von

H_2SO_4	mit	Ueberschuß von W.	= 17.754	Kal.
H_2SO_4,H_2O	„	„ „ „	= 10.921	„
$H_2SO_4,2H_2O$	„	„ „ „	= 7.617	„
$H_2SO_4,3H_2O$	„	„ „ „	= 6.106	„
$H_2SO_4,4H_2O$	„	„ „ „	= 4.844	„
$H_2SO_4,5H_2O$	„	„ „ „	= 3.955	„
$H_2SO_4,6H_2O$	„	„ „ „	= 3.241	„
$H_2SO_4,\frac{1}{2}H_2O$	„	„ „ „	= 13.984	„
$H_2SO_4,1\frac{1}{2}H_2O$	„	„ „ „	= 9.133	„
$H_2SO_4,2\frac{1}{2}H_2O$	„	„ „ „	= 6.729	„
$H_2SO_4,4H_2O$	„	H_2O	= 0.889	„
„ „	„	$2H_2O$	= 1.603	„
„ „	„	Ueberschuß von W.	= 4.844	„
$H_2SO_4,5H_2O$	„	H_2O	= 0.714	„
„ „	„	Ueberschuß von W.	= 3.955	„
$H_2SO_4,4H_2O$	„	H_2SO_4	= 7.365	„
„ „	„	H_2SO_4,H_2O	= 2.308	„
„ „	„	$H_2SO_4,2H_2O$	= 0.248	„
$H_2SO_4,5H_2O$	„	H_2SO_4	= 8.252	„
„ „	„	H_2SO_4,H_2O	= 2.664	„
„ „	„	$H_2SO_4,3H_2O$	= 0.373	„

Siehe a. MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [5] **36**, (1869) 326). — Lösungswärme konzentrierter Säuren s. a. KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4105).

b) *Bildungswärme* der verd. Schwefelsäure:

	THOMSEN *Ber.* **5**, (1872) 172 u. 1016 *J. B.* **1872**, 66	BERTHELOT *Compt. rend.* **84**, (1877) 676
(H_2SO_4,Aq) . .	+ 17.848 Kal.	+ 17.000 Kal.
„	+ 17.850 „	
(SO_3,Aq) . .	+ 39.170 „	+ 37.400 „
$(SO_2(Gas),O,Aq)$ . . .	+ 71.332 „	+ 72.000 „
„	+ 71.350 „	
(SO_2,Aq,O) . .	+ 63.634 „	+ 64.300 „
$(SO_2(Gas),O_2,H_2,Aq)$ . .	+ 139.689 „	
(S,O_3,Aq) . .	+ 142.404 „	+ 141.000 „
(S,O_4,H_2,Aq) . .	+ 210.760 „	

Nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **106** (1888) 773 und 925; *Ber.* 22 (1889) R. 318) werden bei der Entstehung für jedes Atom Sauerstoff 47.0 Kal. frei.

V. *Chemisches Verhalten der konzentrierten Schwefelsäure, der Schwefelsäurehydrate und der wässrigen Schwefelsäure.* 1. *Verhalten an der Luft und beim Erhitzen.* — Die wäßrigen Lsgg. sind sehr beständig und verändern sich am Sonnenlicht nicht. LOEW (*J. B.* **1873**, 164). Konz. H_2SO_4 zieht in ganz feuchter Luft nach GAY-LUSSAC das fünfzehnfache ihres Gewichtes an Wasser an. —

Die verd. H_2SO_4 verliert durch Erhitzen so viel W., daß sie zu Vitriolöl wird, welches aber dann bei weiterem Erhitzen als Ganzes verdampft. LIEBIG. — Aus der verd. Säure destilliert solange W. bzw. verd. H_2SO_4 über, bis eine Säure von der Konzentration ca. $98\frac{1}{3}\%$ H_2SO_4 (Vitriolöl) erreicht ist, die dann in gleicher Konzentration bei ca. 330° wie ein einheitlicher Körper übergeht. Dasselbe findet unter SO_3-Entwicklung beim Ausgang von konzentrierteren und rauchenden Säuren statt. KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4088). — Die Verb. von 1 Mol. trockner Schwefelsäure mit 4 Mol. Wasser siedet zwischen 136 und 141° und die mit 5 Mol. W. zwischen 118 und 122°. LIEBIG (*Pogg.* **31**, (1834) 352). Erhält man verd. H_2SO_4 40 Stunden lang bei 100° im

Vakuum, so bleibt eine Verb. von 40 T. SO_3 (1 Aeq.) mit 27.228 T. (also etwas über 3 Aeq.) Wasser. Beim Einkochen der verd. Säure entweicht anfangs reines W., und erst, wenn sie nur noch 2 Aeq. W. auf 1 SO_3 enthält, mischt sich dem Wasserdampf Säuredampf bei. GRAHAM.

Nach MARGUERITE-DELACHARLONNY (*Compt. rend.* **103**, (1886) 1128; *J. B.* **1886**, 150) verdampft H_2SO_4 aus der wss. Lsg. nicht nur bei Siedehitze, sondern auch schon zwischen 65 und 70°, sogar schon bei gewöhnlicher Temp. merklich. — Bei 135° und stärker bei 200° entwickeln sich beim Konzentrieren der Schwefelsäure weiße Dämpfe, die weder durch W., H_2SO_4 verschiedener Konz., NaOH-, Na_2CO_3-Lsg., Kalkwasser, wss. NH_3, noch durch Oberflächenwirkung kondensiert werden. Auch durch gasförmiges NH_3 oder $BaCl_2$-Lsg. tritt keine annähernd vollständige Absorption ein; die Dämpfe verschwinden bei längerer Berührung mit Wasser. Die B. wird verhindert, wenn jede Berührung zwischen den Säuredämpfen, der atmosphärischen Luft und den Feuerungsgasen vermieden wird. MORRIS (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, (1898) 435; *J. B.* **1898**, 402).

Beim Verdampfen zerfällt das Monohydrat in Dampf von SO_3 und Wasser (vgl. Dampfdichte), welche sich bei der Verdichtung wieder zu Hydrat vereinigen. — Der gemischte Dampf von SO_3 und Wasser, welcher durch Verdampfen von H_2SO_4 entsteht, läßt sich infolge der ungleichen Diffusionsgeschwindigkeit beider Dämpfe durch Diffusion großenteils in seine Bestandteile zerlegen. Eine Mischung von 95 T. Monohydrat und 5 T. W. gab bei einstündiger Diffusion bei 520° in einem Luftstrom, welcher durch einen über den Kolben mit Schwefelsäuredampf gestülpten tubulierten Kolben geleitet wurde, einen Rückstand von 60% Monohydrat mit 40% Anhydrid, eine Mischung von 99 T. Monohydrat und 1 T. W. nach kürzerer Diffusion bei 445° einen Rückstand von 75% Hydrat und 25% Anhydrid. Beide Rückstände waren etwas kristallinisch und rauchten an der Luft. WANKLYN u. ROBINSON (*Proc. Roy. Soc.* **12**, (1863) 507; *J. B.* **1863**, 38). — Auch weit unterhalb des Siedepunktes findet in der fl. Säure schon Dissoziation statt. Das Monohydrat gibt schon bei 30 bis 40° Dämpfe von SO_3 aus und nimmt beim Sieden oder bei dauerndem Erhitzen auf eine dem Siedepunkte nahe Temp. die Zus. $H_2SO_4,{}^1/_{12}H_2O$ an. MARIGNAC. — Eine durch Zusatz von SO_3 auf den Gehalt von 99.5% des ersten Hydrats, H_2SO_4, gebrachte Säure hinterließ bei der Destillation unter Drucken, die von 0.03 bis 2.14 Meter wechselten, Rückstände, deren Gehalt an Monohydrat von 98.20% (bei höherem Druck) bis 98,99% (bei niederem Druck) betrug. Die ursprüngliche Säure verhielt sich also fast wie ein Gemisch eines stabilen Hydrats, $12H_2SO_4,H_2O$, mit wasserfreier Säure. Ein solches Hydrat ist aber dennoch nicht als bestimmte Verbindung anzunehmen; es ist wahrscheinlich, daß auch in fl. Schwefelsäure selbst bei niederer Temp. eine Anzahl Moleküle bereits den Bewegungszustand, welcher einer oberhalb der Dissoziationstemperatur liegenden Temp. entspricht, angenommen haben und zwar um so mehr Moleküle, je höher die Temp. ist. Die freien Moleküle von H_2O und SO_3, die sich inmitten einer aus Molekülen von H_2SO_4 bestehenden Masse befinden, vereinigen sich dann wahrscheinlich mit solchen verhältnismäßig kalten Molekülen und bilden H_2SO_4,xH_2O und H_2SO_4,xSO_3, und wenn die letzteren weniger beständig sind als die ersteren, so muß im Dampfe SO_3 vorherrschen, um so mehr, je höher die Temp., also je höher der Druck ist. DITTMAR (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, (1869) 446). — Die Dissoziation des fl. Schwefelsäurehydrats ist der Temp. proportional. Leitet man durch verschiedene Schwefelsäurehydrate bei konstanter Temp. einen trocknen Luftstrom, bis die Zus. des Rückstandes sich nicht mehr ändert, so ist bei der angewandten Temp. t dessen Prozentgehalt an Monohydrat $= 100 - 0.005$ t, beim Siedepunkte 315 bis 317° also $= 98.42$% (gefunden 98.45%). Dies stimmt auch mit DITTMAR's Versuchen des Siedens unter verschiedenem Druck nahe überein, wenn man die Siedepunkte nach dem angewandten Druck berechnet (210 bis 382°), nur daß derselbe im Mittel 0.2% mehr Hydrat fand. PFAUNDLER u. PÖLT (*Z. Chem.* **13**, (1870) 66). — Wird konz. H_2SO_4 von 1.8435 spez. Gew. in einer Retorte mehrere Tage in einer Temp. erhalten, die nicht ganz bis zum Sdp. steigt, so geht zuerst verdünntere Säure über, die am zweiten Tage 1.43 spez. Gew. zeigt, dann am dritten eine rauchende, beim Erkalten kristallisierende Säure (S. 481) und der Rückstand, welcher 1.85 spez. Gew. zeigt, raucht. C. G. GMELIN (*Pogg.* **2**, (1824) 419). Eine ähnliche Erfahrung machte auch JULIN (*N. Tr.* [3] 2, 538), und HESS (*Pogg.* **24**, (1834) 652), nach welchem im Retortenhals eine Säure von 13.73% Wassergehalt kristallisierte, als von 5 kg Säure $3^1/_3$ übergegangen waren. — Diese Angaben fand MARIGNAC nicht bestätigt; konz. H_2SO_4, von welcher durch achtstündiges Erhitzen bis nahe an den Sdp. $^1/_3$ abdestilliert war, bestand aus 98.38% Monohydrat und 1.62% Wasser. [Anhaltende Diffusion könnte indessen durch Scheidung der Dämpfe unter geeigneten Umständen wohl ähnliche Wirkungen hervorbringen.] — Vgl. S. 489 und 503.

Werden die Dämpfe der konz. H_2SO_4 durch eine weißglühende enge Porzellanröhre getrieben, so zersetzen sie sich zum Teil in 2 Vol. SO_2 und

1 Vol. Sauerstoff. GAY-LUSSAC. S. auch DEVILLE u. DEBRAY I, 1, 6. — Nach REDWOOD (*Pharm. Trans.* [2] 5, (1863) 601; *J. B.* **1864**, 144) bildet sich schon bei der Dest. in einer Platinretorte etwas SO_2.

2. *Zersetzung durch den elektrischen Strom.* — Der elektrische Strom zersetzt die konz. Schwefelsäure in O am + Pol und S und H am — Pol. FARADAY (1834). — Bei 0° elektrolysiertes Hydrat gibt anfangs nur O und H, erst später, bei Temperaturerhöhung, auch Schwefel. GEUTHER (*Ann.* **109**, (1859) 129; *J. B.* **1859**, 82). Die Ablagerung von S an der Kathode erklärt das Auftreten von H, indem die Schwefelschicht die Absorption des H durch Pt verhindert. Nimmt man einen so schwachen Strom, daß die Wrkg. eine sehr langsame ist, dann entwickelt sich nicht S und H, sondern SO_2. GLADSTONE und TRIBE (*Ber.* **12**, (1879) 389). Siehe auch LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **1880**, 1; *Chem. N.* **41**, (1880) 213; *J. B.* **1880**, 1139). Aus konz. H_2SO_4, die einige Zeit dem elektrischen Strom ausgesetzt war, entwickelt sich mehrere Tage hindurch O, wenn man Platinblech oder -schwamm hineintaucht; dies rührt von entstandener $H_2S_2O_8$ her. GLADSTONE u. TRIBE (*J. Chem. Soc.* **1883**, 1, 344; *Ber.* **16**. (1883) 2485). — Während früher angenommen wurde, daß sich bei der Elektrolyse verdünnter H_2SO_4 am + Pol hauptsächlich H_2O_2 bilde, erkannte BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 20, 71, 277; **90**, (1880) 269, 331; **112**, (1891) 1481). daß hierbei eine sauerstoffreichere Verb. der Schwefelsäure entsteht, die er als Analogon der Uebermangansäure betrachtete, „acide persulfurique" nannte und mit S_2O_7 formulierte (s. $H_2S_2O_8$). Solange die H_2SO_4 verdünnt ist (am besten $H_2SO_4,10H_2O$), entsteht nach BERTHELOT am + Pol lediglich S_2O_7; kommen aber weniger als 4 Mol. W. auf 1 Mol. H_2SO_4, so bildet sich H_2O_2, das sich mit S_2O_7 zu $S_2O_7,2H_2O_2$ im Maximum verbindet; diese Verb. entsteht in größter Menge bei der Konzentration 3 bis 2 Mol. W. auf 1 Mol. H_2SO_4, um bei größerer Konzentration der H_2SO_4 wieder zu verschwinden. Eine Säure von 1.075 bis 1.10% H_2SO_4 bildet am positiven Pol neben S_2O_7 eine erhebliche Menge Ozon, die ungefähr bis zu 16% des entwickelten Sauerstoffs steigt. — Die B. einer Säure $H_2S_2O_8$ (oder HSO_4) bestätigte MARSHALL (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 771) durch die Darst. von Persulfaten mittels Elektrolyse der Alkalisulfate. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **26** (1892) 526) glaubte in dieser seine „acide persulfurique" wieder zu erkennen, weil er derselben die gleiche Zus. beigelegt hatte. Während aber die neue Ueberschwefelsäure KJ nur allmählich zersetzt, fällt die von BERTHELOT entdeckte „acide persulfurique" S_2O_7 augenblicklich J aus KJ; die allmähliche Zers. ist nach BERTHELOT's früheren Angaben dagegen eine charakteristische Eigenschaft der Doppelverbindungen von S_2O_7 mit H_2O_2, die sich so verhalten sollen, als ob S_2O_7 und H_2O_2 nebeneinander fungieren und daher wegen ihres Gehaltes an S_2O_7 Jod augenblicklich und wegen des darin vorkommenden H_2O_2 einen anderen Teil des Jods langsam ausscheiden.

Nach TRAUBE (*Ber.* **22**, (1889) 1518; **24**, (1891) 1764; **25**, (1892) 95) besitzt das durch Elektrolyse verdünnter, am besten 40-%iger H_2SO_4 entstehende Oxyd des Schwefels, welches KJ augenblicklich zersetzt, nicht die Zus. S_2O_7, sondern SO_4. SO_4 läßt sich nicht isolieren, aber von der H_2SO_4 trennen durch Fällung der H_2SO_4 mit $Ba_3(PO_4)_2$; die so erhaltene Lsg. zeigt das Verhältnis von H_2SO_4 zu aktivem O wie 1 : 1 entsprechend SO_4, während die Formel BERTHELOT's HSO_4 das Verhältnis 2 : 1 fordert. TRAUBE betrachtete SO_4 als eine Sauerstoffmolekülverbindung $SO_2.O_2$ und nannte es *Sulfurylholoxyd* (s. a. Sulfomonopersäure). — Nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **112**, (1891) 1481) und CARNEGIE (*Chem. N.* **64**, (1891) 158) erklärt sich der von TRAUBE gefundene größere Sauerstoffgehalt durch Beimengung von H_2O_2, nach MARSHALL (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 785; *J. B.* **1891**, 418) ist es auch möglich, daß die Lsg. beim Kochen nicht vollständig zersetzt wurde. — Als TRAUBE später (*Ber.* **26**, (1893) 1481) die Versuche wiederholte, fand er in Uebereinstimmung mit BERTHELOT das Verhältnis von H_2SO_4 zu aktivem O wie 2 : 1 und widerrief seine früheren Angaben.

Die energisch auf KJ wirkende Substanz (BERTHELOT's ursprüngliche „acide persulfurique" S_2O_7, TRAUBE's „Sulfurylholoxyd" SO_4) entsteht nach CARO (*Z. angew. Chem.* **1898**, 845) beim Stehen von elektrolysierter, mäßig konz. H_2SO_4 durch Umwandlung der ursprünglich gebildeten $H_2S_2O_8$ und ist identisch mit der durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Persulfate sich bildenden, durch die eigentümliche Oxydation des Anilins zu Nitrosobenzol charakterisierte Verb. (s. Sulfomonopersäure). — Nach BAEYER u. VILLIGER (*Ber.*

34, (1901) 853) haben daher sowohl BERTHELOT als auch TRAUBE Recht gehabt, indem frisch elektrolysierte, 40%ige H_2SO_4 Ueberschwefelsäure enthält, welcher das BERTHELOT'sche Verhältnis zukommt, während dieselbe Säure nach zwei Tagen durch Umwandlung der Ueberschwefelsäure in Sulfomonopersäure (CARO'sche Säure, H_2SO_5), das TRAUBE'sche Verhältnis aufweist. TRAUBE hatte eben bei seinen früheren Versuchen elektrolysierte H_2SO_4 benutzt die längere Zeit gestanden hatte, während er zuletzt frisch bereitete angewendet hatte.

Die Beobachtungen, daß sowohl die Ueberführungszahl als auch die B. von S_2O_7 bei mittleren Konzz. um 50% größer sind als bei kleinen, erklärt RICHARZ (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 183; *Ber.* **21**, (1888) 1673; *Wied. Ann.* **31**, (1887) 912; *Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 18) durch die Annahme von SO_4H-Ionen. Siehe a. HELMHOLTZ (*Vorträge und Reden* **1903**, Bd. 2, 275). Nach ELBS u. SCHÖNHERR (*Z. Elektrochem.* **1**, (1895) 417, 468; **2**, (1895) 245) und ELBS (*Z. angew. Chem.* **1897**, 195) ist H_2SO_4 in stark verd. Lsg. gespalten in $2(\overset{+}{H})$ und $\overset{--}{SO_4}$; durch Elektrolyse entsteht also am — Pol Wasserstoff und am + Pol (nach $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$) Sauerstoff. H_2SO_4 vom spez. Gew. 1.4 dagegen ist in die Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{HSO_4}$ gespalten und bei der Elektrolyse entstehen hauptsächlich H_2 am — Pol und nach $2\overline{H}SO_4 = H_2S_2O_8$ Ueberschwefelsäure am + Pol. — KURILOW (*J. russ. phys. Ges.* **1891**, 1, 235; *Ber.* **24**, (1891) 623; *J. B.* **1891**, 410; *Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 90; *J. B.* **1892**, 426) beobachtete an beiden Polen eine durch die Konz. bedingte B. von H_2O_2 und S_2O_7. S_2O_7 tritt erst bei einer 10%igen H_2SO_4 auf; Gemische, die annähernd 3 oder 47, bzw. 73% H_2SO_4 enthalten, also den Hydraten $H_2SO_4,150H_2O$, $H_2SO_4,6H_2O$ und $H_2SO_4,2H_2O$ entsprechen, zeigen ein Maximum der H_2O_2-Entwickelung. — Nach BAEYER u. VILLIGER bildet sich bei der Elektrolyse mäßig verdünnter H_2SO_4 zunächst nur $H_2S_2O_8$, welche dann unter dem Einfluß der H_2SO_4 in CARO'sche Säure übergeht; diese zerfällt schließlich in H_2SO_4 und H_2O_2. Ist die Säure konzentrierter, so geht die Umwandlung in CARO'sche Säure während der Elektrolyse vor sich; ebenso findet die Spaltung der letzteren in kurzer Zeit statt. Bei Anwendung verdünnterer, z. B. 20%iger Säure ist die B. der Persäuren nur eine geringe, wie schon ELBS u. SCHÖNHERR beobachteten. — Ueber die bei der Elektrolyse verdünnter H_2SO_4-Lsgg. auftretenden Mengenverhältnisse an Ozon, O, aktivem O und H vgl. MC. LEOD (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 591). —

Bei der Elektrolyse verdünnter H_2SO_4 mit Magnesiumanode und Platinkathode findet Wasserstoffentwicklung an beiden Polen statt. ELSÄSSER (*Ber.* **9**, (1876) 1818; *J. B.* **1876**, 128). — Bei sehr verd. Schwefelsäurelösung ist das Verhältnis der an der Magnesiumanode zu der an der Platinkathode ausgeschiedenen Wasserstoffmenge wie 1 : 2. ELSÄSSER (*Ber.* **11**, (1878) 587; *J. B.* **1878**, 153). — Nach HIGHTON (*Chem. N.* **26**, (1872) 117; *J. B.* **1872**, 178) entwickelt sich bei der Elektrolyse verdünnter H_2SO_4 mit Zink als + und Kohle als — Elektrode an letzterer H_2S. — SKEY (*Chem. N.* **27**, (1873) 116; *J. B.* **1873**, 204) führt die von HIGHTON beobachtete Entw. von H_2S auf Absorption von H_2S aus der Atmosphäre durch die Kohle oder durch einen Gehalt der Kohle an Sulfiden zurück, während HIGHTON (*Chem. N.* **27**, (1873) 152) seine Behauptung aufrecht erhält. — Siehe a. GEHRKE (*Ber. phys. Ges.* **1903**, 263; *J. B.* **1903**, 348). — Ueber Elektrolyse mit Kohlenelektroden s. BARTOLI u. PAPASOGLI (*Gazz. chim. (ital.)* **13**, (1883) 37; *J. B.* **1883**, 224). — Einfluß des Druckes auf die elektrolytische Leitung und Zers. verdünnter H_2SO_4 s. CLARK (*Phil. Mag.* [5] **20**, (1885) 435; *J. B.* **1885**, 284). — Wärmetönung bei der Elektrolyse s. BOLTZMANN (*J. B.* **1887**, 194); s. a. GROSS (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) **98**, (1888) 862).

Bei steigender elektromotorischer Kraft steigt die Stromstärke bei Platinelektroden in verd. H_2SO_4 für 1.08 Volt plötzlich stark an. HELMHOLTZ (*Wied. Ann.* **11**, (1880) 737; *Wissenschaftl. Abhandl.* **1**, 903, 918). Dies wird von RICHARZ u. LONNES (*Z. physik. Chem.* **20**, (1896) 145) bestätigt, und gleichzeitig wird nachgewiesen, daß bei derselben elektromotorischen Kraft auch die B. von H_2O_2 an der Kathode durch Reduktion gelösten neutralen Sauerstoffs beginnt, auf welchen Prozeß bis zu $^8/_9$ der gesamten Strombildung entfallen kann. — Bei der Elektrolyse eisenhaltiger verd. H_2SO_4 tritt eine bedeutend geringere Knallgasentwicklung auf, als dem FARADAY'schen Gesetz entspricht; in H_2SO_4 vom spez. Gew. 1.175 beträgt der Knallgasverlust bei 1% Fe 97.4%. ELBS (*Z. Elektrochem.* **7**, (1900) 261; *C.-B.* **1900**, 2, 1225). — Bei der Zers. verdünnter H_2SO_4 zwischen einer Anode von dickem und einer Kathode von dünnem Platindraht entwickelt sich bei einer Klemmenspannung von 32 Volt um den negativen Draht herum eine Lichthülle, in deren Innerem die Wasserstoffentwickelung vor sich geht; bei Vergrößerung der Klemmenspannung wird die Lichthülle heller und die Elektrode heißer bis zum Schmelzen. Macht man den dünnen

Draht zur Anode, so kann ebenfalls Lichterscheinung auftreten, jedoch erst von 50 Volt Spannung an. VIOLLE u. CHASSAGNY (*Compt. rend.* **108**, (1889) 284; *J. B.* **1889**, 291). — COBB (*Chem. N.* **90**, (1904) 26; *C.-B.* **1904**, 2, 685) beobachtete auch bei der Elektrolyse von konz. H_2SO_4 mit einer Aluminiumplatte als Kathode und einem mit Glaswolle umwundenen Aluminiumdraht als Anode an letzterer lebhaftes Funkensprühen.

3. *Zersetzung durch Elemente und ihre Verbindungen.* — Von den meisten Elementen wird konz. H_2SO_4 zersetzt unter B. von SO_2 und H. In jeder Gruppe von Elementen fällt die Zersetzungstemp. mit steigendem Atomgewicht. ADIE (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 132; *C.-B.* **1899**, 2, 8).

a) *Durch Wasserstoff.* — Schwefelsäuredämpfe werden durch H beim Durchleiten des Gasgemisches durch eine glühende Röhre zersetzt unter B. von W. und entweder SO_2 oder S oder H_2S, je nach der Menge des Wasserstoffs. FOURCROY, THÉNARD. — Konz. H_2SO_4 wird nach COOKE (*Chem. N.* 58, (1888) 103; *J. B.* 1888, 462) bei gewöhnlicher Temp. durch H nicht verändert; bei Ggw. von fein verteiltem Pt findet eine stete, wenn auch langsame Kontraktion unter SO_2-Entwicklung statt. — Die Reduktion durch H beginnt bei 160° unter SO_2-Entwicklung. WARNER (*Chem. N.* 28, (1873) 13). — BERTHELOT (*Compt. rend.* **125**, (1897) 743; *J. B.* **1897**, 517) fand, daß konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. in zwei Monaten 75% H, bei sechsstündigem Erhitzen auf 250° den Wasserstoff vollständig absorbiert unter B. von H_2O und SO_2; auf verd. H_2SO_4 ist H in der Kälte ohne Einwirkung. Auf der durch B. von H_2O herbeigeführten Verdünnung der Säure beruht, daß H_2SO_4 nie vollständig durch H reduziert werden kann, denn die Bildungswärme der verd. H_2SO_4 überschreitet diejenige des W. und von SO_2. — H und O (im Verhältnis 2:1) wirken bei gewöhnlicher Temp. so ein, daß der O das durch H entstehende SO_2 zu H_2SO_4 oxydiert; beim Erhitzen erfolgt die Oxydation durch O langsamer als die Reduktion durch H; konz. H_2SO_4 ist nicht imstande, Knallgas in W. zu verwandeln. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7], **13**, (1898) 64; *Compt. rend.* **125**, (1897) 743). — H in statu nascendi bildet oft SO_2, Schwefelwasserstoff und Schwefel.

b) *Verhalten gegen Kohle.* — Kohle zersetzt konzentrierte Schwefelsäure bei 100 bis 150° in CO_2 und SO_2 nach: $2H_2SO_4 + C = 2H_2O + CO_2 + 2SO_2$; in der Glühhitze in CO, CO_2, H und Schwefel. — Graphit wird selbst bei 100° nicht angegriffen; Retortenkohle färbt sich erst bei 100° etwas braun, liefert aber kein Gas; Holzkohle liefert bei 100° geringe Mengen SO_2 und CO_2. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, (1898) 206; *C.-B.* **1898**, 2, 171). — Gepulverte Braunkohle, in verd. H_2SO_4 gebracht, vermindert den Gehalt dieser Lsg. THOULET (*Compt. rend.* **99**, (1884) 1072; *J. B.* **1884**, 11).

c) *Verhalten gegen Phosphor und seine Verbindungen.* — Wird Phosphor in einem geräumigen Glaskolben mit konz. H_2SO_4 bis zum Sieden erhitzt, so entzündet er sich in den Schwefelsäuredämpfen, und Schwefelausscheidung tritt ein. — Roter Phosphor wirkt nach PELOUZE in der Kälte nicht ein, gibt aber beim Erhitzen H_3PO_4 und SO_2. — Beim Erhitzen von Phosphor mit konz. H_2SO_4 im zugeschmolzenen Rohr auf 200° bilden sich wasserfreies SO_2, das auf der konz. H_2SO_4 schwimmt, und H_3PO_3 nach: $3H_2SO_4 + 2P = 2H_3PO_3 + 3SO_2$. OPPENHEIM (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 163; *J. B.* **1864**, 139). — PH_3 zers. bei gewöhnlicher Temp. die konz. H_2SO_4 langsam in H_3PO_4, SO_2 und Schwefel. H. ROSE (*Pogg.* 24, (1834) 139). — PCl_5 bildet mit der konz. Säure $POCl_3$ und SO_3, GERHARDT u. CHIOZZA (*Compt. rend.* **36**, (1853) 1050; *J. B.* **1853**, 393); es bildet sich zuerst Chlorsulfonsäure, SO_3HCl, dann Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, neben $POCl_3$ und einer über 145° siedenden Verb., vielleicht PO_2Cl. WILLIAMSON (*Proc. Roy. Soc.* **7**, (1856) 11; *J. B.* **1864**, 307). — PCl_3 reagiert nach: $2H_2SO_4 + PCl_3 = SO_3HCl + SO_2 + HPO_3 + 2HCl$. GEUTHER (*Ber.* **5**, (1872) 925; *J. B.* **1872**, 179). — Durch Erhitzen von konz. H_2SO_4 mit saurem Alkaliphosphat oder Alkalipyrophosphat entsteht $2K_2O,2SO_3,P_2O_5,3H_2O$. PRINVAULT (*Compt. rend.* **74**, (1872) 1249; *J. B.* **1872**, 207) vgl. Bd. II, 1, 145.

d) *Verhalten gegen Schwefel, Selen, Tellur.* — Beim Destillieren von S

mit konz. H_2SO_4 geht SO_2 über nebst H_2SO_4, die durch S getrübt ist. F. C. VOGEL. — Zers. durch H_2S und CS_2 siehe diese. — Se und Te lösen sich in konz. H_2SO_4 mit grüner bzw. roter Farbe, zum Teil unter Oxydation der Metalloide und SO_2-Entwicklung. ROSE; FISCHER; HILGER (*Ann.* **171**, (1874) 211; *J. B.* **1874**, 209). Die grüne Farbe der Selenlösung verschwindet beim Kochen unter SO_2-Entwicklung; $SnCl_2$ scheidet dann rotes Se ab. Eine sehr konz. schwarzgrüne Lsg. von Se in H_2SO_4 zeigt nur schwierig die Entw. von SO_2, dagegen sofort, wenn neue Mengen konz. H_2SO_4 zugegossen werden. HILGER.

e) *Verhalten gegen Halogene und ihre Verbindungen.* — Jod ist in konz. H_2SO_4 nur sehr wenig löslich. WEBER (*J. prakt. Chem.* [2] **25**, (1882) 224). — Fl bewirkt geringe Zers. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 224; *J. B.* **1891**, 400). — Durch HJ wird H_2SO_4 zu H_2S und S, durch HJ und roten P völlig zu Schwefel reduziert. BENEDIKT u. BAMBERGER (*Monatsh.* **12**, (1891) 1; *Ber.* **24**, (1891) 451). — Verhalten der H_2SO_4 gegen KBr, Bd. II, 1, 110; gegen KJ, ebendort, S. 111; gegen Halogenwasserstoffsäuren, $HBrO_3$, HJO_3, s. bei den einzelnen Verbindungen Bd. I, 2. Vgl. auch ferner bei den einzelnen Jodiden.

f) *Einwirkung auf Metalle.* — Für den Reaktionsverlauf bestehen zwei Hypothesen, die Reduktionshypothese: $R^{II} + H_2SO_4 = R^{II}SO_4 + H_2$; $H_2 + H_2SO_4 = SO_2 + 2H_2O$, und die Oxydationshypothese: $R^{II} + H_2SO_4 = R^{II}O + SO_2 + H_2O$; $R^{II}O + H_2SO_4 = R^{II}SO_4 + H_2O$. ($R^{II}$ = zweiwertiges Metall.) Die letztere entspricht den Verhältnissen mehr. VAN DEVENTER (*Chemisch Weekblad* 2, 137; *C.-B.* **1905**, 1, 992). — GLADSTONE u. TRIBE (*Ber.* **12**, (1879) 391) vertreten die Reduktionshypothese; bei Anwendung von Mg wurde das Auftreten von freiem H sogar experimentell nachgewiesen; s. a. S. 538 bei BERTHELOT u. WALZ.

Aus konz. H_2SO_4 entwickeln K und Na in der Kälte nur Wasserstoff; Fe und Zn entwickeln nur anfangs H, später, beim Erwärmen, SO_2; — As, Te, Sb, Bi, Sn, Pb, Cu, Hg, Ag und mehrere andere Metalle wirken in der Kälte nicht sogleich und entwickeln in der Hitze nur SO_2. In diesen Fällen bildet sich stets Metallsulfat, indem der Teil der H_2SO_4, der nicht zersetzt wird, mit dem Oxyd in Verb. tritt, welches das Metall mit dem O des einen Teils der H_2SO_4 erzeugte (Oxydationshypothese). FORDOS u. GÉLIS (*J. Pharm.* **27**, (1841) 730). — Die Einw. der H_2SO_4 auf Metalle hängt von der Temp. und der Verd. ab. Es entw. sich reiner H oder reines SO_2 oder ein Gemisch von beiden; außerdem treten noch Nebenrkk. auf, wie Entw. von H_2S, Abscheidung von S usw. Nach der Verschiedenheit der Einw. lassen sich zwei Gruppen unterscheiden. Die Metalle der ersten (Ag, Hg, Cu, Pb, Bi) werden nur von heißer konz. Säure angegriffen, wobei nur SO_2 entsteht. Die Metalle der zweiten Gruppe (Mg, Mn, Ni, Co, Fe, Zn, Cd, Al, Sn, Tl, wahrscheinlich die Alkalimetalle) entwickeln bei niedriger Temp. und verd. Säure H, bei höherer Temp. und konz. Säure auch noch SO_2; außerdem finden die angedeuteten Nebenrkk. statt. Die Alkalimetalle reagieren mit heißer H_2SO_4 explosionsartig heftig, weshalb eine nähere Untersuchung ausgeschlossen war. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, (1890) 68; *J. B.* **1891**, 262). — Na und Mg werden von konz. H_2SO_4 bei 16° unter ruhiger Gasentwicklung und geringer Erwärmung gelöst. BURCH u. DODGSON (*Chem. N.* **69**, (1894) 225; *J. B.* **1894**, 226).

Mit Bezug auf das Auftreten von H beobachtete BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, (1898) 176; *J. B.* **1898**, 403), daß Zn, Fe, Ni, Cd, Pb unter bestimmten Umständen mit konz. Säure H liefern, Hg, Ag, Cu dagegen nicht. Reines Zn gibt mit konz. Säure bis 150° bei Luftabschluß reinen H, bei höherer Temp. gleichzeitig SO_2; ZnS bildet sich nicht; mit einer Säure, die 78 T. H_2SO_4 und 22 T. H_2O enthält, entwickelt Zn hauptsächlich H_2S. Bei Fe hört die Einw. der konz. Säure bald auf, da sich ein schwarzer, glänzender Ueberzug bildet; erst bei 145° tritt erhebliche H- und SO_2-Entwicklung auf; die Menge des SO_2 steigt mit der Temperatur. Ni bildet bei gewöhnlicher Temp. ohne jede Gasentwicklung NiS; Cd verhält sich ähnlich wie Ni, bildet aber mit konz. Säure kein Sulfid. Pb liefert mit konz. Säure neben unl. $PbSO_4$ ziemlich stetig H und etwas PbS. Bei 150° tritt

SO_2 auf; ein feiner Ueberzug von $PbSO_4$ macht es sehr widerstandsfähig; verd. Säuren greifen erst bei 100° langsam an. — Nach LUNGE u. SCHMID (*Z. angew. Chem.* **1892**, 642. 663); *C.-B.* **1892**, II, 642; **1893**, I, 177) greift konz. H_2SO_4 reines Blei von 220° aufwärts mit zunehmender Stärke an; bei 260° wird Pb momentan unter heftigem Aufschäumen aufgelöst, wobei die Temp. auch bei Unterbrechung der Wärmezufuhr auf 275° steigt. Pb, welches 0.2 % Cu enthält, wird erst bei 200° wenig unter schwacher Gasentw. angegriffen und wird auch bei 310° nur langsam gelöst. Pb mit 1 % Sb unterliegt bei 275 bis 280°, mit 0.7 % Bi schon bei 160° stürmischer Auflösung. Ein Gehalt an O hat keinen Einfluß. Die Angreifbarkeit von Pb steigt bei 50° mit der Konzentration der Säure bis zu 20 % SO_3-Gehalt und sinkt bei Vermehrung des SO_3-Gehaltes wieder etwas. Nitrose Schwefelsäure greift im konzentrierten Zustande sämtliche Bleisorten und bei sämtlichen Tempp. stärker an als reine H_2SO_4; verd. Säure (spez. Gew. 1.72 bis 1.76) bewirkt $PbSO_4$-Bildung, und wirkt daher etwas weniger als reine H_2SO_4; bei noch verdünnterer Säure bildet sich aus der Nitrosylschwefelsäure wieder freie HNO_2 und HNO_3 und der Angriff wird wieder stärker. — Siehe a. CALVERT u. JOHNSON (*Compt. rend.* **56**, (1863) 140); MALLARD (*Bull. soc. chim.* **22**, (1874) 114); HASENCLEVER (*Chem. N.* **26**, (1872) 174; *J. B.* **1872**, 973); BAUER (*Ber.* **8**, (1875) 210); NAPIER u. TATLOCK (*Chem. N.* **42**, (1880) 314; *Ber.* **14**, (1881) 121); GLOVER (*Chem. N.* **45**, (1882) 105; *Ber.* **15**, (1882) 927); COOKSON (*Chem. N.* **45**, (1882) 106); MACTEAR (*Chem. N.* **41**, (1880) 236); PITKIN (*J. Chem. Soc.* **48**, (1885) 460).

Auf *Kupfer* wirkt konz. H_2SO_4 nach BARRUEL (*J. Pharm.* **20**, (1834) 13) bei hinreichend langer Berührung schon bei gewöhnlicher Temp. ein. CALVERT u. JOHNSON (*J. Chem. Soc.* **19**, (1866) 438) konnten unter 130° keine Einwirkung feststellen, während nach PICKERING (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 113; *Ber.* **11**, (1878) 258) oberhalb und wahrscheinlich auch unterhalb 190° das Cu angegriffen wird. — BASKERVILLE (*J. Americ. Chem. Soc.* **17**, (1895) 904; **18**, (1896) 942; *J. B.* **1895**, 896; *C.-B.* **1897**, 1, 10); BASKERVILLE u. MILLER (*J. Americ. Chem. Soc.* **19**, (1897) 1873; *Chem. N.* **77**, (1898) 191) fanden, daß konz. H_2SO_4 mit einem Ueberschuß von Cu in Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Atmosphäre bei jeder Temp. zwischen 0 und 260° reagiert nach: $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ und $5Cu + 4H_2SO_4 = Cu_2S + 3CuSO_4 + 4H_2O$; bei 270° tritt nur die erstgenannte Rk. ein. Nach ANDREWS (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 251; *C.-B.* **1896**, 1, 885) beginnt die Reduktion durch Cu nicht unter 86°; daraus, daß die Dissoziation der konz. H_2SO_4 in W. und SO_3 bei 67° deutlich eintritt, während die Reduktion durch Cu nicht unter 86° beginnt, schließt ANDREWS, daß Cu erst bei Anwesenheit von freiem SO_3 von konz. H_2SO_4 angegriffen wird. — Die Einw. auf *Zink* hängt wesentlich von der Reinheit und Beschaffenheit dieses Metalles ab; näheres s. FORDOS u. GÉLIS; ferner KOLBE (*Dingl.* **162**, (1861) 77); BERTHELOT; MUIR (*Chem. N.* **44**, (1881) 237; **56**, (1887) 205; *J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 47; *J. B.* **1888**, 476); MUIR u. ROBB (*Chem. N.* **45**, (1882) 70); PULLINGER (*J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 815). Bei Anwendung von Zinkamalgam und einer Säure von 1.84 spez. Gew. bildete sich in der Kälte SO_2 und H_2S, indem der entstehende H die H_2SO_4 reduziert (Reduktionshypothese). WALZ (*Am. Chem. J.* **1**, (1879) 242). — *Quecksilber* wirkt auf 99.7 %iger Säure bei 20° ein unter SO_2-Entwicklung, BASKERVILLE u. MILLER (*Chem. N.* **77**, (1898) 191; *C.-B.* **1898**, 2, 89) auf 95.6 %ige Säure bei gewöhnlicher Temp. nicht, PITMANN (*J. Americ. Chem. Soc.* **20**, (1898) 100); gibt mit konz. H_2SO_4 schon in der Kälte Hg_2SO_4, SO_2 und eine Spur HgS; bei längerer Berührung scheiden sich neben $HgSO_4$ gelbliche Kristalle, wahrscheinlich von Hg_2SO_4,HgS aus. BERTHELOT (*Compt. rend.* **125**, (1897) 749; *C.-B.* **1898**, 1, 86). — *Eisen* wird von 99.8 %iger Säure unter Luftabschluß nur äußerst wenig angegriffen, von schwächeren Säuren, besonders bei höheren Tempp., stark. LUNGE (*Dingl.* **261**, (1886) 131; *J. B.* **1886**, 2050). — Nach LUNGE (*Chem. Ind.* **1886**, 47) ist bei gewöhnlicher Temperatur und Luftabschluß die Einwirkung von reinen Säuren und Handelssäuren (von 66° B, 60° B, 50° B), ebenso von 66er Säure, welche mit Natriumsulfit versetzt wurde, auf verschiedene Gußeisenmischungen sehr unbedeutend. — Beim Siedepunkt des W. werden dieselben wesentlich stärker angegriffen (durch 66 grädige Säure am schwächsten; die 60 grädige greift Gußeisen um das $1^1/_2$ fache, die 50 grädige um das dreifache von der 66 grädigen Säure an). Beim Siedepunkte der Säuren sind die Unterschiede viel stärker. Die 66 grädige Säure greift bei 295° das Gußeisen nur sehr wenig stärker als bei 100° an, dagegen wirkt 60-grädige bei ihrem Siedepunkt (200°) 10 bis 20 mal stärker, als bei 100°; Handelssäure von 60° B wirkt in zwei Fällen bei 200° etwas stärker, in zwei anderen genau ebenso stark, als reine Säure von derselben Stärke. Die 50 grädige Säure (reine und Handelssäure) greift bei ihrem Siedepunkt (147°) das Eisen etwa nur $^3/_4$ mal so stark, als die 60 grädige bei ihrem Siedepunkt an, aber immer noch 14 mal so stark, als 66 grädige Säure bei 295°.

Die verschiedenen geprüften Eisensorten verhalten sich gegen 66 grädige Säure in allen Fällen und gegen schwächere Säuren bei 20° und 100° gleich. Beim Siedepunkt der letzteren Säuren wird dagegen Holzkohlenroheisen und Hartguß merklich weniger als alle übrigen Sorten angegriffen.

Schwefelsäuremonohydrat (mit $99^3/_4$ % H_2SO_4) wirkt bei Luftabschluß wie folgt auf die Metalle:

	Gewichtsverlust in %		Gewichtsverlust in g pro □ dcm	
	6 Tage bei 20°	2 Stunden bei 100°	6 Tage bei 20°	2 Stunden bei 100°
Gußeisen	0.041	0.071	0.062	0.105
Schmiedeeisen	0.175	0.313	0.056	0.095
Kupfer	2.63	*)	1.115	*)
Blei	3.48	3.65	1.790	1.847

*) Bei 100° ist der Angriff so stark, daß eine genaue Bestimmung des Gewichtsverlustes ausgeschlossen war.

Nach Knietsch (*Ber.* **34**, (1901) 4109) beträgt die Abnahme pro Quadratmeter und Stunde in Grammen nach 72 stündiger Einwirkung der Säure auf Gußeisen (3.55% Gesamt-Kohlenstoff, 2.787 % Graphit), Flußeisen (0.115% C) und Schweißeisen (0.076 % C).*)

H_2SO_4 %	SO_3 %	Gußeisen	Flußeisen	Schweißeisen
48.8	39.9	6.2177	—	—
61.2	50	0.1510		0.3032
67.7	55.3	0.0847		0.0789
73.4	59.9	0.0662		0.0623
79.7	65	0.1560		0.1159
83.7	68.4	0.1388		0.1052
85.1	69.5	0.1306		0.1034
88.2	72	0.1636		0.1417
90.6	73.9	0.1760		0.1339
92	75.2	0.0983		0.1040
93	75.9	0.0736	0.0987	0.0855
94.1	77	0.0723	0.0933	0.0708
95.4	77.9	0.1274	0.1471	0.1209
96.8	79	0.1013	0.0815	0.0988
98.4	80.3	0.0681	0.0533	0.0655
98.7	80.6	0.0583	0.0509	0.0570
99.2	81	0.0568	0.0418	0.0504
99.3	81.07	0.057	0.042	0.050
99.5	81.25	0.060	0.038	0.049
99.77	81.45	0.066	0.042	0.049
100	81.63	0.087	0.088	0.076

*) Die Fortsetzung dieser Tabelle für rauch. Säuren findet sich d. Bd. S. 489.

Aluminium gibt eine Schwefelabscheidung, Winteler (*Aluminium-Industrie* **1903**, 21); Bildung von SO_2, Dammer; keine Schwefelabscheidung, aber Bildung von SO_2, Smith (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, (1904) 475; *C.-B.* **1904**, 2, 176). — *Zinn* und *Antimon* werden von konz. H_2SO_4 gelöst. Siehe Nissenson u. Crotogino (*Chem. Ztg.* **26**, (1902) 984; *C.-B.* **1902**, 2, 1243); Muir u. Robbs (*Chem. N.* **45**, (1882) 69; *J. B.* **1882**, 341). — *Platin* wird von völlig reiner konz. H_2SO_4 nicht angegriffen, Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* **91**, (1880) 59; *Ber.* **13**, (1880) 1975); bei ihrem Kochpunkt (Thorpe's *Lexikon d. angew. Chem.* Bd. III), oberhalb 200° angegriffen, wobei die Korrosion durch Zusatz von $PtCl_4$ und Na_3AsO_4 verstärkt, durch Ggw. von Kohle, As_2O_3, S, SO_2 und N_2O_3 vermindert wird. Conroy (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, (1903) 465; *C.-B.* **1903**, 2, 160). Nach Scheurer-Kestner dagegen bewirkt gerade ein Gehalt von N_2O_3 die Angreifbarkeit durch Schwefelsäure: 60 g 94.84 %ige H_2SO_4, welche 0.01 % N_2O_3 enthalten, lösen bei zweistündigem Kochen 2 mg Pt auf; 98.84 %ige Säure, die nur 89 Milliontel N_2O_3 enthielt, vermochte noch Pt zu lösen. — Auf elektrolytischem Wege läßt sich Pt (als Anode) in H_2SO_4 auflösen sowohl durch Wechselstrom als auch durch Gleichstrom. Margules (*Wied. Ann.* **65**, (1898) 629; **66**, (1898) 540); Ruer (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 235; *C.-B.* **1903**, 1, 917); Brochet u. Petit (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 909; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1255; *Compt. rend.* **140**, (1905) 655). — Ein Gehalt an *Iridium* vermehrt die Widerstandsfähigkeit des Platins. Scheurer-Kestner (*Dingl.* **221**, (1876) 82; *J. B.* **1876**, 1090). — Sorgfältig gereinigtes *Palladium* ist ohne Wrkg. auf H_2SO_4, hydrogenisiertes entwickelt SO_2. Gladstone u. Tribe (*Ber.* **12**, (1879) 391). — Ueber Einw. auf verschiedene in Kontakt miteinander befindliche Metalle s. Burch u. Dodgson (*Chem. N.* **69**, (1894) 225; *J. B.* **1894**, 226).

4. *Verhalten gegen Stickstoffverbindungen. α) Gegen Untersalpetrige Säure.* — $H_2N_2O_2$ wird durch konz. H_2SO_4 zersetzt unter B. von N_2O. Von der Plaats

(*Ber.* **10**, (1877) 1507). — β) *Gegen Stickoxyd.* (Vgl. d. Bd. S. 254.) — NO wird von konz. H_2SO_4 absorbiert, von verdünnter, z. B. der Säure des Nitrometers entgegen der Annahme von ALLEN (*Ber.* **18**, (1885) R. 389; *J. Soc. Chem. Ind.* **4**, (1885) 178) nicht. LUNGE (*J. Soc. Chem. Ind.* **4**, (1885) 447; *Ber.* **18**, (1885) 1391). Vgl. ferner LUNGE (mit TREADWELL u. SCHNITER; PATTINSON u. LAIDLER), *Ber.* **19**, (1886) 111, gegen BAYLAY, *Chem. N.* **53**, (1886) 6; *Ber.* **19**, (1886) R. 222). — Nur unreines NO wird von konz. H_2SO_4 gelöst. NETTEFOLD (*Chem. N.* **55**, (1887) 28; *J. B.* **1887**, 403). — γ) *Gegen HNO_2, N_2O_3, NO_2 bzw. N_2O_4.* — Vgl. d. Bd. S. 283, S. 284 u. S. 496 u. ff., ferner unter „Schwefelstickstoffsäuren". — δ) *Gegen Salpetersäure.* — Nach KOLB (*Dingl.* **209**, (1873) 268) kann HNO_3 nur in H_2SO_4 unter 60.63° B enthalten sein. Die Dichte von Gemischen reiner H_2SO_4 und HNO_3 (spez. Gew. 1.48) erreicht ein Maximum für das Gemisch $90H_2SO_4 + 10HNO_3$; der Dampfdruck dieser Gemische wächst bei Zugabe von H_2SO_4 bis zu einem Maximum bei etwa 35% H_2SO_4-Gehalt. SSAPOSCHNIKOW (*J. russ. phys. Ges.* **36**, (1904) 518; *Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 697; **51**, (1905) 609; *C.-B.* **1904**, 1, 1322; 2. 396 u. 685; **1905**, 1, 207 u. 1583). Daselbst s. a. über Partialdruck und Leitfähigkeit dieser Gemische. Vgl. ferner S. 498 u. S. 522. — Ein Gemisch von konz. H_2SO_4 und HNO_3 absorbiert reinen H nicht. WANKLYN u. COOPER (*Phil. Mag.* [5] **30**, (1890) 431; *J. B.* **1890**, 438). — Wasserhaltige HNO_3 wird durch H_2SO_4 von W. befreit und dadurch aktiver zu Nitrierungsreaktionen gemacht. Mit HNO_3 (spez. Gew. 1.48) bildet sich nicht Salpeterschwefelsäure (MARKOWNIKOW), wohl aber bei großem H_2SO_4-Gehalt in geringer Menge N_2O_5. SSAPOSCHNIKOW. — ε) *Gegen Ammoniak.* — Ist in fl. NH_3 sehr wenig löslich. FRANKLIN u. KRAUS (*Am. Chem. J.* **20**, (1900) 820; *C.-B.* **1900**, 2, 330).

5. *Verhalten gegen Metalloxyde.* — Beim Erhitzen von konz. H_2SO_4 mit einem feuerbeständigen Metalloxyd, z. B. CaO, bildet sich wasserfreies Sulfat. —

6. *Verhalten gegen Stannochlorid.* — $SnCl_2$ wirkt reduzierend unter B. von H_2S, SO_2 und Schwefel. ANDREWS (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 251; *C.-B.* **1896**, 1, 885). —

7. *Verhalten gegen Kaliumpermanganat, gegen Kaliumpersulfat, Wasserstoffsuperoxyd usw.* Vgl. S. 35 u. ff. bei Ozon.

8. *Bildung komplexer Säuren.* — Konz. H_2SO_4 gibt mit verschiedenen Oxyden — wie V_2O_5, GERLAND (*Ber.* **10**, (1877) 513; **11**, (1878) 98; *J. B.* **1878**, 295); As_2O_3, ADIE (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 157; *Ber.* **22**, (1889) R. 432); REICH (*J. prakt. Chem.* **90**, (1863) 176); $B(OH)_3$, MERZ (*J. B.* **1866**, 112); SCHULTZ-SELLACK (*J. B.* **1871**, 256); D'ARCY (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 155; *Ber.* **22**, (1889) R. 434) — komplexe Verbindungen. Ebenso entstehen mit $Fe_2(SO_4)_3$ Ferrischwefelsäure, RECOURA (*Compt. rend.* **137**, (1903) 118; *C.-B.* **1903**, 2, 548), mit $Cr_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$ u. a. komplexe Verbindungen. BAUD (*Compt. rend.* **137**, (1903) 492; *C.-B.* **1903**, 2, 982). Vgl. ferner bei den einzelnen Elementen.

9. *Verhalten bei tiefer Temperatur.* — Konz. H_2SO_4 reagiert unter —80° nicht auf gepulvertes NaOH, auf NH_3 und $CaCO_3$; unter —70° tritt keine Fällung mit alkohol. $BaCl_2$ ein; K löste sich unter —68°, Na unter —50° nicht in 35%iger H_2SO_4; Lackmus färbt sich erst von —105° an. PICTET (*Compt. rend.* **115**, (1892) 816; *J. B.* **1892**, 96). —

10. Ueber Einw. auf verschiedene Glassorten s. WEBER u. SAUER (*Ber.* 25, (1892) 70 und 1814; *J. B.* **1892**, 2738); auf gesteinsbildende Silikate s. HAZARD (*Z. anal. Chem.* **1884**, 158; *J. B.* **1884**, 1552). —

11. *Verhalten gegen organische Stoffe.* — Es treten Umsetzungen ein, wie z. B. bei den Bildungen der Sulfosäuren, der Ester usw., oder die konz. H_2SO_4 wirkt wasserentziehend, zerstörend oder oxydierend. Organische Stoffe, wie Stroh, Sägespäne u. a. geben beim Benetzen mit konz. H_2SO_4 zunächst wenig SO_2 (und Cl), aber größere Mengen von Essig-, Ameisen- und Metacetonsäure; nach einigen Tagen vornehmlich SO_2. VOHL (*Dingl.* **212**, (1874) 518; *J. B.* **1874**, 1107). —

VI. *Sulfate, Schwefelsaure Salze, Vitriole.* — H_2SO_4 zersetzt die Verbin-

dungen der meisten anderen Säuren leicht unter B. von Sulfaten, soweit die Löslichkeitsverhältnisse dies zulassen. — Doch beträgt die Avidität der H_2SO_4 (bezogen auf HCl = 1) für NaOH = 0.49, für MgO = 0.70, für CuO = 0.80. THOMSEN (*Thermochem. Untersuch.* Bd. **1**, 166). — Von den nicht flüchtigen Säuren, wie H_3PO_4, H_3BO_3, SiO_2 wird sie dagegen bei hoher Temp. verdrängt. — In wss. Lsg. werden die Karbonate, Acetate, Oxalate und Tartrate vollständig zers. unter Wärmeentbindung. BERTHELOT (*Compt. rend.* **75**, (1872) 480 und 583; *J. B.* **1872**, 91 und 95). — Die Rk. mit Nitraten verläuft in verdd. Lsgg. nicht nach: $2RNO_3 + H_2SO_4 = R_2SO_4 + 2HNO_3$ oder nach: $RNO_3 + H_2SO_4 = RHSO_4 + HNO_3$, sondern nach: $2KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + (KNO_3,KHSO_4)$. FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 296). — In bezug auf die relative Affinität der Metalle löslicher Sulfate zu H_2SO_4 folgen diese aufeinander in der Reihenfolge Mg, Mn, Co und Ni, Zn, Cu, Fe''. FINK (*Ber.* **20**, (1887) 2106). —

Die Verb. der H_2SO_4 mit den Oxyden erfolgt unter bedeutender Wärmeentwicklung und zum Teil unter Erglühen, wie bei BaO und MgO. Konz. H_2SO_4 vereinigt sich mit BaO nur in der Hitze, SO_3 dagegen und Säure, die entweder weniger W. enthält, als die konz. H_2SO_4, oder mehr, rasch bei gewöhnlicher Temperatur. S. bei Baryum. — Der Dampf des Anhydrids und der konz. Säure wirkt auf Kalkspat kaum etwas zersetzend. S. bei Calcium. — Die mit 6 T. absolutem A. gemischte konz. Säure rötet nicht Lackmus und zersetzt kein trocknes Karbonat, dagegen leicht die Acetate. — Auch bei der Vereinigung mit Hydroxyden in wss. Lsg. findet Wärmeentbindung statt. H_2SO_4 und Alkalihydroxyde bilden bei der Vereinigung in wss. Lsg. zu gleichen Aequivalenten neutrale beständige Sulfate unter Entbindung einer für die verschiedenen Basen nahezu gleichen Wärmemenge, welche sich kaum ändert durch weiteren Zusatz von W. oder einer mit der vorhandenen identischen oder von ihr verschiedenen Base. BERTHELOT (*Compt. rend.* **81**, (1875) 844; *J. B.* **1875**, 72). Nach THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **13**, (1876) 241; *J. B.* **1876**, 83) zeigen Alkalien, TlOH und alkal. Erden Verschiedenheiten, wenn man sie als Anhydrid oder als Hydrat in H_2SO_4 löst; in wss. Lsgg., ferner, falls die resultierenden Verbb. als Lsgg. verbleiben, ist die Neutralisationswärme für alle gleich, und zwar für 2 Aequiv. Base ca. 31.3 Kal.; NH_3 zeigt einen geringeren Wert (28.15 Kal.), Tetramethylammoniumhydroxyd, Platodiaminhydrat, auch Triäthylsulfinhydrat dagegen denselben. — Die Neutralisationswärme beträgt bei 15° für verd. H_2SO_4 (1 Aeq. in 4 l W.) nach BERTHELOT u. THOMSEN (*Annuaire pour l'an 1877, publié par le Bureau des Longitudes* 395—442; *J. B.* **1877**, 133):

NaOH	(1 Aeq. in 2 l W.)	+31.7 Kal.	Fe_2O_3	(gefällt)	+25.0 Kal.
KOH	(1 „ „ „ „ „)	+31.4 „	ZnO	(„)	+23.0 „
NH_3	(1 „ „ „ „ „)	+29.0 „	PbO	(„)	+21.4 „ (gefällt)
$Ca(OH)_2$	(1 „ „ 25 „ „)	+31.2 „	CuO	(„)	+18.4 „
$Sr(OH)_2$	(1 „ „ 10 „ „)	+30.8 „	Ag_2O	(„)	+14.4 „
$Ba(OH)_2$	(1 „ „ 6 „ „)	+36.8 „	$Al(OH)_3$	(„)	+21.0 „
$Mg(OH)_2$	(gefällt)	+31.2 „	$Fe(OH)_3$	(„)	+11.4 „
Mn_2O_3	(„)	+27.0 „			

Nach THOMSEN (*Ber.* **7**, (1874) 31; *J. B.* **1874**, 118) beträgt die Neutralisationswärme bei 18° für die Oxydhydrate von La = 27.470 Kal.; Ce = 26.030 Kal.; Di = 25.720 Kal.; Y = 25.070 Kal. — Die Abweichung der Neutralisationswärme der stark verd. H_2SO_4 von derjenigen der HCl und HNO_3 in starker Verdünnung rührt daher, daß durch Verdünnung der H_2SO_4 viel länger Wärme entwickelt wird als bei anderen Säuren und ihren Salzen; die Neutralisationswärme bei unendlicher Verdünnung mit W. (28.197 Kal.) stimmt ungefähr mit dem für HCl gefundenen Werte überein. PICKERING (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 323; *Ber.* **22**, (1889) R. 642; *J. B.* **1889**, 238).

Die meisten Sulfate sind, je nachdem in ihnen ein oder zwei Wasserstoffatome der Säure durch Metall vertreten sind, *gesättigte, neutrale, einfach-saure, normale Salze, sekundäre Sulfate*, M_2SO_4 oder *halbgesättigte, zweifach-saure, saure schwefelsaure Salze, primäre Sulfate, Bisulfate*, $MHSO_4$. Außerdem existieren noch andere Sättigungsstufen von sauren Salzen, ferner basische Sulfate. Die wasserfreien sauren Salze, die durch Austritt von W. aus 2 Molekülen Bisulfat entstehen, sind besser als Salze einer kondensierten Schwefelsäure, der Pyroschwefelsäure zu betrachten (siehe S. 490. — Ueber Kondensationsprodukte von Sulfaten mit anderen Salzen vgl. S. 550.

A. *Normale Sulfate.* α) *Bildung und Darstellung.* — Sie entstehen, außer durch direkte Vereinigung der Säure mit den Basen, Karbonaten usw., auch noch wie folgt: 1. *Aus Schwefel.* — a) Durch Oxydation an der Luft in Ggw. starker Basen. Gepulverter S auf kalkhaltigen Boden gestreut, verwandelt sich in Calciumsulfat; 46 Tage nach der letzten Schwefelung eines Weinbergs war der S vollständig umgewandelt; B. von H_2S oder CaS ließ sich nicht beobachten. Marès (*Compt. rend.* 69, (1869) 974). — Durch Einw. von Ozon auf feuchten S bei Ggw. von Alkali (vgl. S. 376). Mailfert (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1186; *J. B.* **1882**, 225). — b) Beim Erhitzen von Schwefel mit W. und Alkalien, CaO, MgO, einigen Metallen auf 120 bis 200° unter Druck entstehen Sulfid und Sulfat. SrO und BaO bilden bei gleicher Behandlung fast nur Sulfit. Geitner. Eben so entsteht beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit Alkalien neben Sulfid Sulfat. Vgl. S. 377. — $CaSO_4$ bildet sich allmählich beim Eintrocknen eines Gemenges von $CaCO_3$, S und W. an der Luft. Polacci (*Gazz. chim.* (*ital.*) **1874**, 177, 245, 469; *Ber.* 7, (1874) 819, 1295, 1462); siehe a. Cossa (*Gazz. chim.* (*ital.*) **1874**, 26; *Ber.* 7, (1874) 360; *J. B* **1874**, 251). Nach Belucci (*Gazz chim.* (*ital.*) **1874**, 179; *Ber.* 7, (1874) 819) entsteht so der Gips erst nach 70 bis 80 Tagen und nur in geringer Menge. Die B. erfolgt rascher, wenn dem Karbonat die in der Ackererde enthaltenen organischen und anderen Stoffe beigemengt sind. Vgl. S. 377. — c) Durch Einwirkung wäßriger Lsgg. von Hypochloriten, von $KMnO_4$ (bei Siedehitze) auf Schwefel, jedoch nur langsam und unvollständig, Fordos u. Gélis (*J. Pharm.* [3] **36**, (1859) 113; *J. B.* **1859**, 610); durch Glühen von Schwefel mit Jodaten, Bromaten, Chloraten, Perjodaten, Perbromaten, Perchloraten, Nitriten, Nitraten, Chromaten usw. —

2. *Aus SO_2.* — a) SO_2 vereinigt sich mit PbO_2 leicht zu Sulfat, mit MnO_2 nur im feuchten Zustande, Overbeck (*Arch. Pharm.* [2] **77**, (1854) 2; *J. B.* **1854**, 306); beim Erhitzen bildet auch trockenes MnO_2, so wie CuO Sulfat. Schiff (*Ann.* **117**, (1861) 92; *J. B.* **1861**, 119). — Wss. H_2SO_3 wird durch Hypochlorite, Arsenate, Chromate, Permanganate und andere Salze, durch viele Metallsuperoxyde und leicht reduzierbare Oxyde, wie Fe_2O_3, CuO (nicht Cuprisalze) oxydiert, so daß Sulfate entstehen. Vgl. S. 459 und bei $H_2S_2O_6$. — b) K und Fe bilden beim Erhitzen in SO_2 teilweise Sulfat. Schiff. — c) K_2CO_3 liefert beim Erhitzen mit S oder SO_2 zur Rotglut, ebenso K_2SO_3 mit CO_2 Sulfat. Berthelot (*Compt. rend.* **96**, (1883) 298; *Ber.* **16**, (1883) 566). —

3. *Aus den übrigen Sauerstoffsäuren des Schwefels.* — Die Salze sämtlicher anderen Säuren des Schwefels gehen beim Glühen oder bei starkem Erhitzen mit W. unter hohem Druck oder bei Einw. von Oxydationsmitteln in Sulfate über; diese entstehen daher auch bei Einwirkung vieler Metalle auf wss. SO_2 bei hoher Temp. und unter hohem Druck. — S. auch die übrigen Säuren des Schwefels.

4. *Spezielle Darstellung von Schwermetallsulfaten.* a) Aus $NaHSO_4$. — Durch Zusammenreiben verschiedener Oxyde (PbO, CuO, HgO, Ag_2O) mit $NaHSO_4$ erhält man die entsprechenden Metallsulfate. Spring (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 290; *C.-B.* **1904**, 1, 1630). Auf analoge Weise erhielten Oechsner u. Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 833; *C.-B.* **1904**, 2, 879) die Sulfate von U, Ni und Co. — Durch starken Druck entstehen aus $NaHSO_4$ und Oxyden die entsprechenden Metallsulfate nur bei gleichzeitiger mechanischer Deformation. Spring. — b) Aus $(NH_4)_2SO_4$. — Wasserfreie kristallisierte Sulfate erhält man nach Klobb (*Compt. rend.* **114**, (1892) 836; **115**, (1892) 230; *C.-B.* **1892**, 1, 810; *J. B.* **1892**, 558 und 795), indem man in geschmolzenes $(NH_4)_2SO_4$ das Sulfat von Co, Zn, Ni, Cu oder Pb wirft und dann das $(NH_4)_2SO_4$ vorsichtig abdampft. — Künstliche Darst. natürlich vorkommender Sulfate s. Friedel u. Sarasin (*Arch. phys. nat.* [3] **27**, (1892) 145; *J. B.* **1892**, 519).

5. *Aus H_2S.* — (Siehe diesen.) Durch Einw. von H_2O_2 auf $(NH_4)_2S$ oder Na_2S in der Hitze erhält man Sulfat. Classen u. Bauer (*Ber.* **16**, (1883) 1062). —

6. Bei der *Eiweisszersetzung in Keimpflanzen* bilden sich Sulfate. E. SCHULZE (*Ber.* **11**, (1878) 1234).

7. *Technische Darstellung.* — S. bei den einzelnen Metallen. —

β) *Eigenschaften.* 1. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Der festen Salze.* — Die neutralen Sulfate sind gut kristallisierte Körper und enthalten oft Kristallwasser. — Ueber Volumkonstitution der Sulfate s. SCHRÖDER (*J. prakt. Chem.* [2] **22**, (1880) 432); spez. Vol. hydratwasserhaltiger Sulfate s. THORPE u. WATTS (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 102; *J. B.* **1880**, 17). — Isomorphieverhältnisse der wasserfreien neutralen Alkali- und Silbersulfate s. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 24); vergleichende Untersuchungen über K_2SO_4, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4 s. TUTTON (*Z. Kristallogr.* **23**, (1894) 131; *J. B.* **1894**, 111). — Einfluß der HNO_3 auf die Kristallisation und optischen Verhältnisse der Sulfate s. REINSCH (*Z. Kristallogr.* **9**, (1884) 561; *J. B.* **1884**, 1). — Optische Eigenschaften der Sulfate s. TOPSOE u. CHRISTIANSEN (*K. Danske Vidensk. Selskabs Skr.* 5 *Raekke* **9**; *Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 1; *Pogg. Ergänzungsband* **6**, (1873) 499; *J. B.* **1873**, 138); optische Eigenschaften der monoklinen Modifikation der Sulfate mit 6 Mol. Kristallwasser s. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **12**, (1889) 366; *Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 501); Volum- und optische Beziehungen der monoklinen Doppelsulfate $R_2M(SO_4)_2,6H_2O$ (R = K, Rb, Cs; M = Cu, Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Cd) s. TUTTON (*Z. Kristallogr.* **27**, (1896) 113 und 252; *J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 344; *J. B.* **1896**, 58); Einfluß der Temp. auf die Brechungsexponenten der isomeren Sulfate von Ba, Sr, Pb s. ARZRUNI (*Z. Kristallogr.* **1**, (1877) 165; *J. B.* **1877**, 180); Winkel der optischen Achsen in isomorphen Mischungen der Sulfate von Fe, Co, Ni, Zn, Mg s. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **1880**, *Bull. Nr.* **3**; *J. B.* **1880**, 187); Lichtbrechungsvermögen der Sulfate s. VALSON (*Compt. rend.* **76**, (1873) 124; *Gazz. chim. (ital.)* **1873**, 134; *J. B.* **1873**, 135). — Ueber Dissoziationsspannung wasserhaltiger Sulfate s. DEBRAY (*Compt. rend.* **66**, (1868) 194); WIEDEMANN (*Pogg. Jubelbd.* (1874) 474; *J. prakt. Chem.* [2] **9**, (1874) 338; *J. B.* **1874**, 104); NAUMANN (*Ber.* **7**, (1874) 1573); SCHRÖDER (*Ber.* **8**, (1875) 196; *J. B.* **1875**, 92); MÜLLER-ERZBACH (*Ber. Berliner Akad.* **1885**, 371; *Wied. Ann.* **26**, (1885) 409; *J. B.* **1885**, 213); LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, (1895) 213; *J. B.* **1895**, 172). —

Bildungswärme. — Die Wärmeentwicklung bei der Bildung aus den Elementen, bezogen auf ihren wirklichen Zustand, beträgt nach BERTHELOT (*Annuaire pour l'an 1877 publié par le Bureau des Longitudes*, 395; *J. B.* **1877**, 131):

S,O_4,K_2	. . . + 350.8 Kal.	S,O_4,Pb	. . . + 222.6 Kal.
„ „ Na_2	. . . + 335.0 „	„ „ Zn	. . . + 242.0 „
„ „ Mg	. . . + 309.0 „	„ „ Cu	. . . + 191.4 „
„ „ Mn	. . . + 256.2 „	„ „ Ag_2	. . . + 136.4 „

Wärmeentwicklung bei der Bildung der festen Salze aus festen Komponenten nach BERTHELOT (*Annuaire pour l'an 1877 publié par le Bureau des Longitudes*, 395; *J. B.* **1877**, 128):

$SO_3 + H_2O$	. . . + 19.8 Kal.	$SO_3 + PbO$	. . . + 60.8 Kal.
„ + BaO	. . . + 102.0 „	„ + ZnO	. . . + 45.0 „
„ + SrO	. . . + 95.6 „	„ + CuO	. . . + 42.6 „
„ + CaO	. . . + 84.0 „	„ + Ag_2O	. . . + 56.0 „

Wärmeentwicklung bei der Bildung fester Salze aus festen Hydraten der Schwefelsäure und der Basen nach BERTHELOT, bezogen auf 1 Aequivalent:

H_2SO_4 (fest) + 2KOH (fest)	. . . + 81.4 Kal.	H_2SO_4 (fest) + $Mg(OH)_2$(fest)	. . . + 31.2 Kal.
„ „ + 2NaOH „	. . . + 69.4 „	„ „ + $Zn(OH)_2$ „	. . . + 23.8 „
„ „ + $Ba(OH)_2$ „	. . . + 66.0 „	„ „ + $Cu(OH)_2$ „	. . . + 21.0 „
„ „ + $Sr(OH)_2$ „	. . . + 59.0 „	„ „ + $Pb(OH)_2$ „	. . . + 39.8 „
„ „ + $Ca(OH)_2$ „	. . . + 49.4 „	„ „ + 2AgOH „	. . . + 35.8 „

Nach THOMSEN (*Ber.* **5**, (1872) 170; *J. B.* **1872**, 95) tritt die Wärmeentwicklung bei der B. der Sulfate als Multiplum einer gemeinsamen Konstante auf. — Spezifische Wärme und Molekularwärme der Sulfate s. MARIGNAC (*N. Arch. phys. nat.* **55**, (1876) 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, (1876) 410; *J. B.* **1876**, 70).

Löslichkeit. 1. *In Wasser.* — Die neutralen Sulfate lösen sich größtenteils in W., jedoch $CaSO_4$ und Ag_2SO_4 schwierig, Sr-, Ba-, $PbSO_4$ fast gar nicht; Zusatz von H_2SO_4 zum W. vermehrt nicht bedeutend ihre Löslichkeit; Zusatz von HCl oder HNO_3 macht sie ein wenig löslicher. Na_2SO_4 und verschiedene andere Sulfate zeigen bei ansteigender Temp. ein Maximum der Löslichkeit, die darüber hinaus abnimmt. Dieses Maximum liegt für die Sulfate von Cd, Zn, Mn, Fe unterhalb, von K, Rb, Li, Mg oberhalb 100°. Oberhalb 150° sind die Sulfate von Fe, Mn, Cd sogar unlöslich. ETARD (*Compt rend.* **106**, (1888) 206, 740; *Ber.* **21**, (1888) R. 132; *J. B.* **1888**, 262). Die normalen Sulfate von Sb, Bi, Hg u. a. zerfallen mit W.

in verdünnte H_2SO_4 und sich ausscheidendes basisches Salz. — Nach COLSON (*Compt. rend.* **139**, (1904) 199; *C.-B.* **1905**, 1, 69) besitzen die Sulfate der zweiwertigen Metalle in wss. Lsg. die Formel $HO_4S.M''.O.M''.SO_4H$. — 2. *In konz. H_2SO_4.* — Die in W. schwer löslichen Sulfate sind in konz. H_2SO_4 ziemlich l. l. und daraus durch W. wieder fällbar. Siehe a. GRASIDE (*Chem. N.* **31**, (1875) 245; *J. B.* **1875**, 198). Die Löslichkeit des $PbSO_4$ in H_2SO_4 wird durch Ggw. von HNO_3 (nicht von SO_2) vermehrt. KOLB (*Dingl.* **209**, (1873) 268; *J. B.* **1873**, 207). — Verschiedene Metallsulfate geben in konz. H_2SO_4 gelöst beim Einleiten von NO Färbungen infolge B. von Salzen der Säure $NO(SO_3H)_2$; mit $CuSO_4$ tritt Blaufärbung (DEBASSINS DE RICHMOND), mit $Fe_2(SO_4)_3$ oder $FeSO_4$ Rotfärbung, mit Cr- oder Mn-Sulfat keine Färbung auf. SABATIER (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1537; *J. B.* **1896**, 388). Vgl. bei den einzelnen Metallen. — 3. *In Halogenidlösungen.* — Löslichkeit von Ca-, Pb- und $BaSO_4$ in $FeCl_3$ s. LUNGE (*Z. anal. Chem.* **1880**, 419; *J. B.* **1880**, 1154). — 4. *In verschiedenen Lösungsmitteln.* — In fl. NH_3 sind die Sulfate unlösl. FRANKLIN u. KRAUS (*Am. Chem. J.* **20**. (1898) 820; *C.-B.* **1900**. 2, 330); in Aceton ist $NiSO_4$ wenig lösl., $CuSO_4$, K_2SO_4, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CaSO_4$ sind unlösl. KRUG u. ELROY (*C.-B.* **1892**, 2, 157; *J. B.* **1892**, 1554); in Alkohol sind die meisten Sulfate unlöslich.

b) *Der wässrigen Lösung.* 1. *Spezifisches Gewicht.* — Mg-, Zn-, Co-, $NiSO_4,7H_2O$ und $CuSO_4,5H_2O$ geben Lsgg., deren Vol. kleiner ist als das des verwendeten Wassers; bei K_2SO_4, $KHSO_4$, Na_2SO_4, Li_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $NaNH_4SO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $KAl(SO_4)_2$, $NH_4Al(SO_4)_2$, $BeSO_4$ ist dies nicht der Fall. MC GREGOR (*Trans. Roy. Soc. Canada* **3**, (1890) 19; *Trans. Nova Scot. Inst.* **7**, (1889) 368; *J. B.* **1892**, 150). Siehe a. FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **77**, (1873) 803; **79**, (1874) 968, 1036; *J. B.* **1873**, 88; **1874**, 68); SCHRÖDER (*J. B.* **1879**, 32); NILSON u. PETTERSON (*Ber.* **13**, (1880) 1459; *J. B.* **1880**, 237).

2. *Molekularvolumen.* — Vgl. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **12**, (1889) 366; *Bull. soc. chim.* [3] 2, (1889) 501); NICOL (*Phil. Mag.* [5] **16**, (1883) 121; *J. B.* **1883**, 56; NILSON u. PETTERSON (a. a. O.); LONG (*Wied. Ann.* **9**, (1880) 613; *J. B.* **1880**, 73).

3. *Diffussion.* — Neutrale Sulfate diffundieren langsamer als saure Sulfate, und diese langsamer als freie H_2SO_4. HINTEREGGER (*Ber.* **12**, (1879) 1619; *J. B.* **1879**, 85). Siehe a. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [5] 2, (1874) 546; *N. Arch. phys. nat.* **50**, (1874) 89; *J. B.* **1874**, 38); LONG (a. a. O.).

4. *Zähigkeit.* — Bei gleich starken Sulfatlösungen steigt die Zähigkeit in der Reihe: Mn, Zn (Co, Ni), Cu, Cd; in Vergleich mit Nitraten und Chloriden zeigen Sulfate die größte Zähigkeit. WAGNER (*Wied. Ann.* **18**, (1883) 259; *J. B.* **1883**, 95; *Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 31; *J. B.* **1890**, 143).

5. *Gefrierpunktserniedrigung.* — Die molekulare Temperaturerniedrigung des Erstarrungspunktes, hervorgerufen in W. durch Alkalisulfate, beträgt ca. 40, durch Doppelsulfate von K mit Mg, Zn, Fe'' oder Cu ca. 58, mit Al''', Fe''', Cr''' ca. 83. RAOULT (*Compt. rend.* **98**, (1884) 509; **99**, (1884) 914; *J. B.* **1884**, 119).

6. *Kryohydrate.* — Vgl. GUTHRIE (*Ber.* **10**, (1877) 2223; *J. B.* **1877**, 77); PFAUNDLER (ebendaselbst); OFFER (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) **81**, (1880) 1058; *J. B.* **1880**, 76).

7. *Elektrische und magnetische Eigenschaften.* — Die *elektrische Leitfähigkeit* steigt in der Reihenfolge $(NH_4)_2SO_4$, $KHSO_4$, K_2SO_4, Na_2SO_4, $MgSO_4$; sie nimmt bei K_2SO_4 und Na_2SO_4 mit wachsendem Salzgehalt der Lsg. langsam zu; bei $(NH_4)_2SO_4$ scheint sie sich einem Maximum zu nähern; $MgSO_4$ erreicht ein solches für den Gehalt von 16% Salz; $KHSO_4$ verhält sich weniger regelmäßig. BERGGREN (*Wied. Ann.* **1**, (1877) 510; *J. B.* **1877**, 162). Siehe a. LONG (*Wied. Ann* **9**, (1880) 613; *J. B.* **1880**, 73). — Untersuchung über die kleinsten elektromotorischen Kräfte, die imstande sind, die Elektrolyse der Sulfate einzuleiten s. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 27, (1882) 89; *J. B* **1882**, 157). — Ueber elektromotorische Kräfte von Metallen in der wss. Lsg. ihrer Sulfate s. STREINTZ (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) **77**, (1878) 410; *J. B.* **1878**, 131). — Beim Kontakt der Sulfatlösungen von K, Na, Li, Mg, Cd, Zn einerseits und Cu anderseits entsteht ein Strom, der von den erstgenannten Sulfaten zum $CuSO_4$ geht. Bei geeigneter Konz. würde zwischen den Lsgg. der Sulfate von K, Na, Li, Mg, Ni, Fe, Mn, Cd, Zn, Cu, Co, Al der Strom im Element von jedem Salz zum folgenden gehen. Die beim Kontakt von Sulfaten mit konz. H_2SO_4-Lsgg. entstehende elektromotorische Kraft wächst mit der Verd. der H_2SO_4; bei verd. Lsgg. der Säure nimmt sie mit der Verd. der Salzlösungen ab. PAGLIANI (*Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 710; *J. B.* **1886**, 262). — Ueber *Magnetisierbarkeit* der Sulfatlösungen von Fe, Co, Ni und Mn siehe JÄGER u. MEYER (*Wied. Ann.* **63**, (1898) 83; *J. B.* **1897**, 66).

8. *Spezifische Wärme und Molekularwärme* der Sulfate der seltenen Erden s. NILSON u. PETTERSSON (*Ber.* **13**, (1880) 1459; *J. B.* **1880**, 237).

9. *Thermochemisches.* a) *Lösungswärme.* — Nach THOMSEN (*Ber.* **11**, (1878) 1022; *J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 1):

Formel des Salzes	Wassermenge der Lsg.	Lösungswärme bei 18° C.	Formel des Salzes	Wassermenge der Lsg.	Lösungswärme bei 18° C.
Tl_2SO_4	800 Mol.	— 8.280 Kal.	$CdSO_4,H_2O$	400 Mol.	+ 6.050 Kal.
K_2SO_4	400 „	— 6.380 „	Li_2SO_4, „	400 „	+ 6.050 „
$BaSO_4$	—	— 5.580 „	Na_2SO_4, „	400 „	— 1.900 „
Ag_2SO_4	1400 „	— 4.480 „	$CdSO_4,{}^8/_3H_2O$	400 „	+ 2.660 „
$(NH_4)_2SO_4$	400 „	— 2.370 „	$BeSO_4$,4 „	400 „	+ 1.100 „
Na_2SO_4	400 „	+ 0.460 „	$MnSO_4$,5 „	400 „	+ 0.040 „
Li_2SO_4	200 „	+ 6.050 „	$CuSO_4$ 5 „	400 „	— 2.750 „
$CdSO_4$	400 „	+10.740 „	$CoSO_4$,7 „	800 „	— 3.570 „
$MnSO_4$	400 „	+13.790 „	$MgSO_4$,7 „	400 „	— 3.800 „
$CuSO_4$	400 „	+15.800 „	$NiSO_4$,7 „	800 „	— 4.250 „
$ZnSO_4$	400 „	+18.430 „	$ZnSO_4$,7 „	400 „	— 4.260 „
$MgSO_4$	400 „	+20.280 „	$FeSO_4$,7 „	400 „	— 4.510 „
$MgSO_4,H_2O$	400 „	+13.300 „	$Y_2(SO_4)_3$,8 „	1200 „	+10.680 „
$ZnSO_4$ „	400 „	+ 9.950 „	$(Di)_2(SO_4)_3$,8 „	1200 „	+ 6.320 „
$CuSO_4$ „	400 „	+ 9.320 „	$Na_2SO_4,10H_2O$	400 „	—18.760 „
$MnSO_4$ „	400 „	+ 7.800 „			

Siehe a. FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **73**, (1871) 1147; **77**, (1873) 803; *J. B.* **1872**, 73; **1873**, 88); BERTHELOT (*Compt. rend.* 77, (1873) 27; *J. B* **1873**, 77; *C.-B.* **1873**, 603); Beziehungen zwischen Lösungswärme, Leitungsvermögen, Diffusionsgeschwindigkeit, Molekularvolumen s. LONG (*Wied. Ann* **9**, (1880) 613; *J. B.* **1880**, 73).

b) *Bildungswärme* der Sulfate in wss. Lsg.:

Cu,O,SO_3 aq. . . . + 56.216 Kal. $Cd.O,SO_3$ aq. . . . +108.460 Kal.
Fe,O,SO_3 aq. . . . + 93.861 „ Mg,O,SO_3 aq. . . . +180.920 „
$Pb.O,SO_3$ aq. . . . + 75.529 „

Daraus berechnet sich die Bildungswärme in wss. Lsg. aus den Elementen durch Addition des Wertes S,O_3, aq ... + 142.422 Kal., THOMSEN (*Ber.* **5**, (1872) 176). —

10. *Uebersättigte Sulfatlösungen.* — Die übersättigten Sulfatlösungen sind Luft und Staub gegenüber am empfindlichsten von allen übersättigten Lsgg., indem sie sofort auskristallisieren, doch dabei ungeändert bleiben GRENZELL (*Proc. Roy. Soc* **25**, (1876) 124; *J. B.* **1876**, 48) Ueber die kristallisationserregende Wrkg. isomorpher Sulfate in beiderseitigen übersättigten Lsgg. s. THOMSON (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 196; *J. B.* **1879**, 80). —

11. *Färbung* wss. Sulfatlösungen s. VERNON (*J. B.* **1892**, 407). —

12. *Konstanten des Radikals SO_4.* — a) *Dichtigkeitsmodul*, bezogen auf NH_4Cl, d. h. die Zahl, die man zu der Dichte der normalen NH_4Cl-Lsg. 1.0150 hinzuzählen muß, um zu der Dichte einer normalen $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. zu kommen, beträgt = 200, VALSON (*Compt. rend.* **73**, (1871) 441; *Arch. phys. nat.* **42**, (1871) 92); = 206 bei 15°, = 200 bei 18°, BENDER (*Wied. Ann.* **20**, (1883) 560; *J. B.* **1883**, 60); bezogen auf die normale NaCl-Lsg. bei 25°, = 197. WAGNER (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 34; *J. B.* **1890**, 141). Nach MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* **42**, (1871) 94; *J. B.* **1871**, 59) ist der Dichtigkeitsmodul nur annähernd gültig. — b) *Kapillaritätsmodul*, bezogen auf die normale NH_4Cl-Lsg und ein Rohr von 0.5 mm Durchmesser, bei 15° = 1.2. VALSON (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1040; *Ann. Chim. Phys.* [4] **20**, (1870) 361; *J. B.* **1870**, 43). — c) Die *partielle Erniedrigung des Erstarrungspunktes* für das Radikal SO_4 beträgt 11. RAOULT (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1047; *J. B.* **1884**, 120). — d) Das *Refraktionsäquivalent* für SO_4 ist = 16.80. KANONNIKOW (*J. russ. phys. Ges.* **1884**, 1, 119; *Ber.* **17**, (1884) 159). — e) Die *Beweglichkeit oder das molekulare Leitvermögen* des Ions SO_4 beträgt pro Aequivalent 40×10^{-7}, in den Sulfaten von Mg, Zn, Cu — 22×10^{-7}. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **6**, (1879) 1; *J B.* **1879**, 139). — WHETHAM (*Proc. Roy. Soc.* **58**, (1895) 182; *J. B.* **1895**, 322) fand für spezifische Ionengeschwindigkeit der Sulfatgruppe SO_4 aus Beobachtungen 0.00045 $\frac{cm}{sec.}$, aus der Berechnung 0.00049 $\frac{cm}{sec.}$.

2. *Chemisches Verhalten.* a) *Der festen Salze.* α) *Verhalten an der Luft.* — Die wasserfreien Sulfate sind an der Luft beständig; die kristallwasserhaltigen verwittern allmählich, und zwar die aus saurer Lsg. abgeschiedenen Kristalle viel leichter als die aus vollständig neutraler Lsg. erhaltenen; bei den Doppelsulfaten sind geringe Spuren von Säuren ohne Einfluß; die Verwitterungsgeschwindigkeit steht im allgemeinen in direkter Beziehung zum Dampfdruck der betreffenden Salze. BAUBIGNY u. PÉCHARD (*Compt. rend.* **115**, (1892) 171; *Ann. Chim. Phys.* [6] 28, (1893) 415; *J. B.* **1892**, 560). Siehe a. MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* **22**, (1889) 3181; *J. B.* **1889**, 254). —

β) *Verhalten beim Erhitzen.* — Bei mäßigem Glühen wird $(NH_4)_2SO_4$ zersetzt, die Sulfate der Alkalien, von Pb und Mg sind hierbei feuerbeständig; aus den Sulfaten von Sb, Zn, Cu, Fe entwickelt sich, nachdem alles W. verjagt ist, ein Teil SO_3 in unzersetzter Gestalt, der andere als SO_2 und O; $Au_2(SO_4)_3,xH_2O$ gibt H_2SO_4 ab. — Nach BAILEY (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 676; *J. B.* **1887**, 52) lassen sich $Bi_2(SO_4)_3$, $ZnSO_4$ und $MgSO_4$ bis über 400° ohne Veränderung erhitzen. — In Weißglut sind die Alkalisulfate flüchtig; bei nicht vollständiger Verflüchtigung ist im Rückstande freies Alkali vorhanden. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **64**, (1867) 1149; *J. B.* **1867**, 141). Die Sulfate von Mg, Ca, Pb verlieren in Weißglut SO_3; $BaSO_4$ und $SrSO_4$ zersetzen sich erst bei Eisenschmelzhitze. — $SrSO_4$ ist schon in geringerer Hitze im Windofen oder selbst über einer starken Gasflamme etwas flüchtig; im alkalisch reagierenden Rückstand fand sich kein Strontiumsulfid. DARMSTADT (*Z. anal. Chem.* 6, (1867) 376; *J. B.* **1867**, 152). — Bildet das Metall ein höheres Oxyd, so zerfällt der SO_4-Rest unter Abgabe von mehr O, wodurch Entw. von SO_2 veranlaßt wird ($2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$; $MnSO_4 = MnO_2 + SO_2$); umgekehrt verlieren die Oxyde der edlen Metalle ihren Sauerstoff und werden zu Metall.

Die mit Kristallwasser anschießenden Salze von Mg, Mn'', Fe'', Ni'', Co'', Zn, Cu'' halten 1 Mol. Wasser, das sogenannte Konstitutionswasser (vgl. Bd. I, 1, S. 119), viel fester als die übrigen gebunden und verlieren es erst bei 204°; dasselbe wird schon bei niedriger Temp. beim Hinzutreten eines Sulfates, welches mit dem ersten ein Doppelsulfat zu bilden vermag, abgegeben. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* **6**, (1835) 329; *J. prakt. Chem.* **6**, (1835) 50; *Ann.* **29**, (1839) 27). Die Auffassung, daß die Sulfate 1 oder 2 Mol. Konstitutionswasser enthalten, wird durch ihre Bildungsweise, Zus. und chemisches Verhalten nicht bestätigt, PICKERING (*Am. Chem J.* **49**, (1886) 411; *J. B.* **1886**, 146).

γ) *Verhalten gegen Wasserstoff.* — Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom finden folgende Reaktionen statt:

Sulfat	Bemerkungen	Gebildetes Produkt	Forscher
K_2SO_4	beim Glühen in Kugelröhren.	K_2S	BERZELIUS (*Schw.* **34**, 8, 15); REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 374).
Ag_2SO_4	bei schwachem Erhitzen mit Bunsenflamme in Kugelröhren unter Entweichen von Wasserdampf und SO_2.	Ag	SCHUMANN (*Ann.* **187**, (1877) 286; *J. B.* **1877**, 203).
$MgSO_4$	do.	MgO	SCHUMANN.
$CaSO_4$	beim Glühen.	CaS	REGNAULT.
	beim Erhitzen in einem Porzellanrohr; es entweichen Wasserdampf und H_2S mit wenig SO_2.	$6CaS + CaO$	SCHUMANN.

Sulfat	Bemerkungen	Gebildetes Produkt	Forscher
$SrSO_4$	bei längerem Glühen im Platintiegel.	SrS	FORSTER (*Pogg.* **133**, (1868) 94, 228; *J. B.* **1868**, 107).
	beim Erhitzen in einem Porzellanrohr; es entweicht viel Wasserdampf und wenig SO_2.	$12SrS + SrO$	SCHUMANN.
$BaSO_4$	bei längerem Glühen im Platintiegel	BaS	FORSTER.
	beim Erhitzen in einem Porzellanrohr; nur Wasserdampfentwicklung.	BaS	SCHUMANN.
$ZnSO_4$	bei starkem Erwärmen in Kugelröhren.	ZnO,ZnS	ARFVEDSON (*Pogg.* **1**, (1824) 49); RAMMELSBERG (*Ber.* (*Berliner Akad.* **1862**, 681; *J. prakt. Chem.* **88**, (1863) 266; *J. B.* **1862**, 194).
$CdSO_4$		$CdS + Cd$	SCHÜLER (*Ann.* **87**, (1853) 42; *J. B.* **1853**, 367).
$HgSO_4$	bei gelinder Wärme Gelbfärbung.	basisches Salz	SCHUMANN.
	„ stärkerer „ Rotfärbung.	HgO	SCHUMANN.
	bei längerem Erhitzen Destillation von Hg; die entweichenden Gase bestehen aus Wasserdampf und SO_2.	Hg	SCHUMANN.
$Al_2(SO_4)_3$	beim Erhitzen in einer Porzellanröhre unter Entweichen von viel SO_2 und Wasserdampf.	Al_2O_3	SCHUMANN.
$PbSO_4$	bei starkem Erwärmen in Kugelröhren; unter B. von Wasserdampf und SO_2.	$Pb + PbS$	ARFVEDSON; RODWELL (*J. Chem. Soc.* [2] **1**, (1863) 42; *Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 370; *J. B.* **1863**, 242).
$Cr_2(SO_4)_3$	unter Entweichen von Wasserdampf, H_2S und S.	Cr_2O_3	SCHRÖTTER (*Pogg.* **53**, (1841) 521).
	do.	$Cr_2O_3 + Cr_2S_3$	TRAUBE (*Ann.* **66**, (1848) 87; *J. B.* **1847** u. **1848**, 414).
	beim Erhitzen in einer Porzellanröhre; B. von viel Wasserdampf und SO_2, später Dest. von S und zuletzt Auftreten von etwas H_2S.	$12Cr_2O_3 + Cr_4O_3S_3(^1/_5S)$	SCHUMANN.

Bei starkem Erwärmen im Kugelrohr gibt ferner $FeSO_4$: Fe_2S; $2Fe_2O_3,SO_3$: Fe_8S; $CoSO_4$: Co_2OS; $NiSO_4$: Ni_2S; $CuSO_4$: Cu; $Sn(SO_4)_2$: $Sn + SnS$; $Sb_2(SO_4)_3$: $Sb_2O_3 + Sb + Sb_2S_3$; $Bi_2(SO_4)_3$: Bi. ARFVEDSON.

Die Zersetzung der Alkalisulfate durch H beginnt etwa bei 500°, wobei zunächst ein Gemenge von Hydroxyd und Sulfhydrat entsteht nach: $2K_2SO_4 + 8H_2 = 2KOH + 2KHS + 6H_2O + -1.8$ Kal., bzw. $2Na_2SO_4 + 8H_2 = 2NaOH + 2NaHS + 29.0$ Kal. Dann zersetzt sich das Sulfhydrat aber schon unter Entw. von H_2S, welcher mit dem Wasserdampf zum Teil fortgeführt wird ($2KHS = K_2S + H_2S$), zum Teil aber auch mit dem Hydroxyd wieder nach: $2KOH + 2H_2S = 2KHS + 2H_2O + 26.8$ Kal. reagiert. Das gebildete Sulfid kann sich mit dem Wasserdampf umsetzen: $2K_2S + 2H_2O = 2KHS + 2KOH + 14.6$ Kal. Zwischen den verschiedenen Rkk. stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, bis schließlich ein wechselndes Gemenge von Sulfid und Hydroxyd zurückbleibt. Da außerdem der H_2S in H_2 und S zerfallen kann, findet man unter den Reduktionsprodd. auch K_2S_4, welches nach: $K_2S + S_3 = K_2S_4 + 15.4$ Kal. entstanden ist. BERTHELOT (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1106). — $CaSO_4$, $SrSO_4$ und $BaSO_4$ werden leicht bei hoher Temperatur zu Sulfiden reduziert, $MgSO_4$ gibt ein Oxysulfid. $NiSO_4$ und $CoSO_4$ Subsulfide. Wird ein Sulfat unterhalb der Einwirkungstemperatur des H schon zersetzt, so werden die Prodd. der Zersetzung ev. durch H reduziert, wie z. B. beim Aluminiumsulfat, wo SO_2 zu S oder H_2S reduziert werden kann, oder beim $PbSO_4$, wo sich Pb bildet.

δ) Verhalten gegen Kohle und Kohlenoxyd. — Durch Glühen mit Kohle

werden alle Sulfate zersetzt. Hierbei zerfällt $MgSO_4$, und bei schwacher Hitze auch $ZnSO_4$, in Oxyd und in 2 Vol. SO_2 auf 1 Vol. CO_2 ($2MgSO_4 + C = 2MgO + 2SO_2 + CO_2$); — $Bi_2(SO_4)_3$, $HgSO_4$ und Ag_2SO_4, und bei schwacher Hitze auch $CuSO_4$, zerfallen in Metall und in gleiche Vol. SO_2 und CO_2 ($Ag_2SO_4 + C = 2Ag + SO_2 + CO_2$); — $PbSO_4$, und bei starker Hitze auch $ZnSO_4$ und $CuSO_4$, in Sulfid und CO_2 ($PbSO_4 + 2C = PbS + 2CO_2$); — $MnSO_4$ in Oxysulfid und in 1 Vol. SO_2 auf 3 Vol. CO_2. GAY-LUSSAC. Auch die Alkalisulfate zerfallen gleich dem $PbSO_4$, wenigstens in der Weißglühhitze, BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **22**, (1823) 229), in Monosulfid und CO_2, doch wird CO_2 um so mehr durch CO verdrängt, mit je mehr Kohle das Sulfat gemengt wurde. CLEMENT u. DESORMES (*Gilb.* **9**, (1801) 422). In der Rotglühhitze dagegen bleibt ein Teil des Alkalis unzersetzt, um so mehr, je niedriger die Temp. ist; es entsteht ein Sulfid, welches mehr als 1 At. S auf 1 At. Metall enthält, sich daher in W. mit gelber Farbe löst. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **30**, (1825) 24). — Die Sulfate, auf Kohle mit Na_2CO_3 vor dem Lötrohr geschmolzen, liefern eine Na_2S-enthaltende M., welche, mit W. auf Silberblech gebracht, dieses sogleich schwärzt, und welche mit Säure H_2S entwickelt. SMITHSON. — Sie geben auf der Kohle mit Na_2CO_3 und Glas (oder Kieselerde) geschmolzen, ein in der Hitze farbloses oder dunkelbraunes, sich beim Erkalten gelb oder rot färbendes, und, wenn viel Na_2S gebildet wurde, undurchsichtig werdendes Glas. GAHN. Diese beiden Reaktionen zeigen auch die Salze der anderen Säuren des Schwefels. — Beim Erhitzen im elektrischen Ofen geben die Sulfate von Li, Na und K Sulfide, die sich beim Erhitzen mit Kohle in Karbide verwandeln; die Sulfate von Ba, Sr. Ca liefern ohne Kohle ein Gemisch von Oxyd und Sulfid, mit Kohle: Sulfid oder Karbid; $MgSO_4$ bildet beim Erhitzen mit Kohle Sulfid unter gleichzeitiger Dissoziation von $MgSO_4$; $ZnSO_4$ und $CdSO_4$ geben Sulfid und etwas Verflüchtigung von Metall; $Al_2(SO_4)_3$ und $MnSO_4$ liefern Al_2S_3 und MnS unter teilweiser Dissoziation. MOURLOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 510; *C.-B.* **1899**, 2, 514). — Durch Glühen in einem Strom von CO und Wasserdampf werden die Alkalisulfate und Erdalkalisulfate unter B. von CO_2 und H_2S zersetzt, indem zuerst das CO Sulfid bildet, welches durch W. in freie Base und H_2S zers. wird. JACQUEMIN (*Compt. rend.* **46**, (1858) 1164; *J. B.* **1858**, 86).

ε) *Verhalten gegen Bor und Phosphor; gegen Metalle.* — Auf ähnliche Weise wie Kohle und Wasserstoff wirken Bor und Phosphor, zum Teil unter B. von Borat oder Phosphat; ferner K, Na, Mn, Sb, Zn. Sn und Fe. — K_2SO_4 und Na_2SO_4 werden beim Glühen mit Fe zu KOH oder NaOH, Fe_2O_3 und FeS, mit Zn zu Alkalisulfid und ZnO zersetzt; Erdalkalisulfate geben beim Glühen mit Fe das entsprechende Sulfid, Fe_3O_4 und Fe_2O_3; $CaSO_4$ bildet beim Glühen mit Zink ZnS und CaO. $MgSO_4$ geht unter B. von SO_2 und Oxydation des Eisens in MgO über. Eine wss. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ löst beim Kochen Zn und Fe unter Ammoniakentwicklung: schmelzendes Salz entwickelt noch stärker NH_3; bei Rotglut bildet sich auch SO_2 und etwas Sulfid. D'HEUREUSE (*Pogg.* **75**, (1848) 255: *J. B.* **1847** u. **1848**, 372)

ζ) *Verhalten gegen Schwefel und seine Verbindungen.* a) Durch schmelzenden S werden die Sulfate der Alkalien, Erdalkalien, ferner die von Al, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Pb. Bi, Cu, Sb, Hg zersetzt unter B. von Sulfid und SO_2 nach: $R''SO_4 + S_2 = R''S + 2SO_2$. STOLBA (*J. prakt. Chem.* **104**, (1868) 467; *J. B.* **1868**, 260); SESTINI (*Ber.* **7**, (1874) 1295; *J. B.* **1874**, 192); VIOLI (*Ber.* **10**, (1877) 293; *J. B.* **1877**, 210). Nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 298) geben K_2SO_4 und S in der Rotglut SO_2 und Kaliumpolysulfid. — b) SO_2 übt in Rotglut auf K_2SO_4 keine Wrkg. aus. BERTHELOT. — c) Mit SO_3 entstehen Pyrosulfate; siehe diese (S. 490) und Polysulfate (S 553). — d) Mit H_2S findet Zers. zu Sulfiden statt; $Al_2(SO_4)_3$ gibt natürlich Al_2O_3. BONG (*Chem. Ind.* **1880**, 90; *J B.* **1880**, 1300). – e) SCl_2 bildet Metallchlorid, SO_2 und SO_2Cl_2; S_2Cl_2 wirkt ähnlich, aber erst in höherer Temp. CARIUS (*Ann.* **106**, (1858) 291; *J. B.* **1858**, 89).

η) Verhalten gegen Ammoniak. — Beim Erhitzen im trockenen NH_3 bilden die Sulfate von Ag, Hg, und Bi regulinisch zurückbleibendes Metall, während W. und „Ammoniumthionamat“ $NH_2.SO.ONH_4$ übergehen; $PbSO_4$ und Tl_2SO_4 bilden Metall und Sulfid; $FeSO_4$ und $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ Metall und 1 bis 2 % S; die Sulfate von Zn, Mg, Co, Ni, Mn, Cr: Sulfid und Oxyd; wasserfreies und mit W. kristallisiertes $CuSO_4$ absorbiert viel NH_3, schmilzt unter 200°, wird schwarz, beginnt bei 400° sich zu zersetzen und hinterläßt reines metallisches Cu, während sich im Sublimat „Thionamat“ und etwas Hydrazin findet. Hodgkinson u. Trench (*Chem. N.* **66**, (1892) 223; *C.-B.* **1892**, 2, 961).

ϑ) Verhalten gegen Chlorwasserstoff; Ueberführung in Chloride. — Trockenes Chlorwasserstoffgas wirkt bei höherer Temp. auf viele Sulfate zersetzend. Pb-, Zn-, Ni-, Co-, Cr-, Ferrisulfat werden in der Kälte oder bei 100° nicht angegriffen, Ag_2SO_4 geht in Chlorid über; $PbSO_4$ und $CuSO_4$ werden bei ca. 250°, $MgSO_4$ erst bei anfangender Rotglut angegriffen; die Sulfate von K, Na, Li werden bei höherer Temp. quantitativ zersetzt. Hensgen (*Ber.* **9**, (1876) 1671; **11**, (1878) 1775; **16**, (1883) 2660; **20**, (1887) 259). Die zersetzende Wrkg. von HCl beim Ueberleiten über Ca-, Sr-, $BaSO_4$ bei höherer Temp. wurde von Boussingault (*Compt. rend.* **78**, (1874) 593) nachgewiesen. — Nach Kane (*Ann.* **19**, (1836) 1) wirkt HCl auf die trockenen Sulfate von K, Na, Mg, Al, Zn, Pb, Fe'' nicht ein; $NiSO_4$ und $HgSO_4$ absorbieren 1 Mol. HCl, welches beim Erhitzen entwickelt und durch W. entzogen wird. Siehe a. Baskerville (*J. Americ. Chem. Soc.* **23**, (1901) 894; *C.-B.* **1902**, 1, 454). — Nach Thomas (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 367; *Chem. N.* **37**, (1878) 246; *J. B.* **1878**, 264) werden die Alkalisulfate beim Ueberleiten von trockenem HCl in saure Sulfate übergeführt. — Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lsgg. der Hydrate in konzentrierter HCl tritt schon bei gewöhnlicher Temp. Zers. ein. Hensgen. — Einwirkung von HCl auf $3CdSO_4,8H_2O$ vgl. Baskerville. — Die Eliminierung der H_2SO_4 durch Erhitzen im Salzsäurestrom ist am bedeutendsten bei Ggw. von Selenaten und Telluraten, doch niemals vollständig. Tunnel u. Smith (*J. Americ. Chem. Soc.* **21**, (1899) 929; *C.-B.* **1899**, 2, 929). — Unter Bedingungen, wo $PbSO_4$ und $CuSO_4$ von HCl angegriffen wurden, wirkt 1 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. $PbCl_2$ nicht ein. Colson (*Compt. rend.* **123**, (1896) 1285; **124**, (1897) 81; *J. B.* **1897**, 518; *C.-B.* **1897**, 1, 277). — Trocknet man je 1 gr Sulfat mit 3.5 ccm wss. HCl (spezif. Gew. 1.153) auf dem Wasserbade langsam ein, so sind die Prozente des in Chlorid umgewandelten Metalles nach Prescott, Young u. Dixon (*Chem. N.* **36**, (1877) 179; *J. B.* **1877**, 29) bei Ag_2SO_4 und $HgSO_4$: 100; $Na_2SO_4,10H_2O$: 19.3; $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$: 10.5; $(NH_4)_2SO_4$: 10.2; $CoSO_4$: 8.6; $CuSO_4,5H_2O$: 3.6; $FeSO_4,7H_2O$: 2.3; $CdSO_4$: 1.9; $ZnSO_4,7H_2O$: 1.0; $PbSO_4$ und $MnSO_4,4H_2O$: 0.8; K_2SO_4: 0.7; $MgSO_4,7H_2O$: 0.5; $Sb_2(SO_4)_3$, $CaSO_4,SrSO_4,BaSO_4$: 0. —

NH_4Cl führt kleine Mengen Alkalisulfate beim Erhitzen in Chloride über; $MgSO_4$ wird in der Hitze nicht zersetzt. Fresenius. Nach Rose und nach Chikashigé (*Chem. N.* **71**, (1895) 17; *J. B.* **1895**, 2755; *C.-B.* **1895**, 1, 358) werden die Alkalisulfate nur bei wiederholtem starken Glühen durch NH_4Cl zersetzt. — Die Ueberführung der Sulfate in Chloride geschieht nach Jannasch (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 223; *C.-B.* **1896**, 2, 264) durch Zusammenschmelzen mit der vier- bis fünffachen Menge B_2O_3 und Behandlung der Schmelze mit Methylalkoholsalzsäure. — Die Sulfate von Ba, Sr, Ca sind l. in den geschmolzenen Chloriden von Mn'', K, Na, Ba, Sr, Ca, sowie in KJ und KBr. Beim Erkalten scheiden sich Baryt, Cölestin und Anhydrit aus. Gorgen (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1734; *J. B.* **1883**, 1842).

ι) Ueberführung in Karbonate, Phosphate, Tartrate, Oxalate. — Zur Ueberführung der Alkalisulfate in Karbonate löst man die Sulfate in kohlensäurehaltigem W., versetzt mit etwa $1^1/_2$ fachem Gewicht $BaCO_3$, das mit W. zu einem dicken Brei angerieben ist, schüttelt längere Zeit tüchtig durch, erwärmt bis zum Siedep. und filtriert. Smith (*Americ. Chemist* **3**, (1872) 241; *Chem. N.* **27**, (1873) 316; *J. B.* **1873**, 931). Siehe a. Caro (*Arch. Pharm.* [3] 4, (1874) 145; *J. B.* **1874**, 268). — Ueberführung in Phosphate s. Klemm (*Dingl.* **232**, (1879) 14; *J. B.* **1879**, 1107); in Tartrate, Oxalate usw. s. Smith.

κ) Verschiedenes. — H_3PO_4, B_2O_3 und SiO_2 zersetzen in verschieden starker Glühhitze die Sulfate und treiben SO_3 teils unzersetzt, teils in SO_2 und O zersetzt, aus. — Beim Glühen der Sulfate mit Fe_2O_3 entwickelt sich zunächst SO_3, dann SO_2 und Sauerstoff. SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend.* **99**, (1884) 876; *J. B.* **1884**, 398). — $POCl_3$ und PCl_5 zersetzen sich mit den Sulfaten zu Phosphaten und SO_2Cl_2. — Fluor wirkt beim schwachen Glühen zersetzend. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 224; *J. B.* **1891**, 401).

λ) Verbindungen der Sulfate mit Salzen anderer Säuren. — Solche sind in großer Anzahl bekannt, z. B. Jodato-, Phosphato- und Arsenatosulfate; vgl. z. B. bei den Kaliumsalzen Bd. II, 1. — Ueber Verbb. mit Selenaten s. bei Selen, über Chromatosulfate bei Chrom. — Auch Jodo- und Fluosulfate sind bekannt. Vgl. bei den einzelnen Metallen.

b) *Chemisches Verhalten der wässrigen Lösung.* *α) Reaktion.* — Die normalen Sulfate der Alkalien, von Mg, Mn und Ag reagieren in wss. Lsg. neutral; die übrigen röten Lakmus.

β) Reaktion mit Baryumchlorid. — Sämtliche in W. löslichen Sulfate und die in HCl gelösten basischen geben mit den löslichen Baryumsalzen einen weißen, in verd. HCl oder HNO_3 unl. Nd. Eine Lsg. von K_2SO_4, welche auf 1 T. H_2SO_4 50000 T. W. enthält, gibt mit $BaNO_3$ eine schwache, mit $PbNO_3$ eine sehr schwache Trübung; bei 100000 T. W. mit ersterem Salz eine sehr schwache Trübung, mit letzterem keine; bei 200000 T. W. mit $BaNO_3$ erst in 15 bis 20 Minuten eine sehr schwache Trübung; bei 400000 T. W. keine. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 8, 522). — Kocht man die in W. und HCl unl. Salze mit Na_2CO_3, so fällt das mit HCl übersättigte Filtrat ebenfalls die Baryumsalze. — Die Zersetzungswärme der Sulfate durch $BaCl_2$ beträgt für je 1 Aequivalent in viel W. 5.053 Kal. FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **74**, (1872) 1025). Einfluß der Temp. auf die Zersetzungswärme s. FAVRE (*Compt. rend.* **77**, (1873) 101; *J. B.* **1873**, 95; *C.-B.* **1873**, 652). — Weiteres vgl. bei den einzelnen Sulfaten.

γ) Reduktion zu Sulfiden, bzw. H_2S. — Verdünnte wss. Lsgg. von Sulfaten werden unter dem Einfluß der Sonnenwärme und von darin gelösten oder verteilten organischen Stoffen in Sulfide und freien H_2S verwandelt. KASTNER (*Kastn. Arch.* **1**, 360). — Die Lsg. von Glaubersalz in ungefähr 500 T. W., oder die gesättigte Gipslösung, mit etwas Zucker, Gummi oder Glycyrrhizin ein halbes Jahr bis zwei Jahre in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, enthält H_2S, CO_2 und Essigsäure, die beiden ersten teils frei, teils an Na oder Ca gebunden. — Ein Strohhalm in einem mit Mineralwasser gefüllten Krug erzeugt H_2S bei Ggw. von Luft (welche wohl die Zers. des Strohs einleitet), aber nicht bei völligem Ausschluß derselben. Da viele Mineralwässer schon etwas organische Materie gelöst enthalten, so bedarf es bei ihnen gar keines Zusatzes. KASTNER. So verhält sich das Gipswasser von Berka. DÖBEREINER (*Schw.* 8, 461). — Wasser von Passy, welches $CaSO_4$ und andere Sulfate nebst organischer Materie enthält, ein Jahr in Krügen im Keller aufbewahrt, zeigte sich reich an H_2S, und alles darin enthalten gewesene $FeCO_3$ hatte sich in ein schwarzes Pulver von gewässertem FeS verwandelt; zugleich fanden sich darin schleimige Flocken einer stickstoffreichen Materie. O. HENRY (*J. Pharm.* **13**, (1827) 208). — Gips aus der Umgegend von Paris erzeugt, weil er mit organischer Materie durchdrungen ist, in Flaschen mit Wasser hingestellt, Schwefelwasserstoff. O. HENRY (*J. Pharm* 22, (1836) 596). — Auch BISCHOF (*Schw.* 57, 30) bestätigt die Bildung von H_2S in aufbewahrten Mineralwässern bei Ggw. von organischer Materie. — In Brunnenwasser, welches mit ätherischen Oelen geschüttelt drei Monate in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt war, war durch Zers. von Gips H_2S und $CaCO_3$ entstanden, während die Oele verschwunden waren. BASTICK (*Pharm. J.* 7, (1848) 105; *J. B.* **1847** u. **1848**, 372).

Die Reduktion der Sulfate beruht nach MULDER auf B. von CH_4 bei der Fäulnis. Nach PLAUCHUD (*Ber.* **10**, (1877) 491; **16**, (1883) 222; *Compt. rend.* **95**, (1882) 1363) sind organische Stoffe im allgemeinen auf Gipswasser unwirksam und die Reduktion des $CaSO_4$ wird nur durch Algenarten hervorgerufen, die als Fermente fungieren und einen Gärungsprozeß einleiten. Siehe a. ETARD u. OLIVIER (*Compt. rend.* **95**, (1882) 846; *J. B.* **1882**, 1144). — COHN (*Arch. f. mikroskop. Anat.* **3**, (1867) 54; *Dingl.* **219**, (1876) 279; *J. B.* **1876**, 952) führt die B. von H_2S auf Algen oder sonst auf Bakterientätigkeit zurück. — PETRI u. MASSEN (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 8, 490; *C.-B.* **1892**, 1, 538; **1892**, 2, 534; *J. B.* **1892**, 2328; **1893**, 2018) nehmen als Ursache H im Entstehungszustande an. — Nach FILZ (*Ber.* **12**, (1879) 480) wird die Reduktion nicht durch den Gärungswasserstoff, sondern durch einen besonderen Spaltpilz, wahrscheinlich einen Micrococcus, hervorgebracht. Siehe a. LIVERSEEGE (*Chem. N.* **70**, (1894) 95; *J. B.* **1894**, 304). — HOPPE-SEYLER (*Ber.* **19**, (1886) 879) und WINOGRADSKY (*Ber.* **22**, (1889) R. 205; *Botan. Ztg.* **45**, Nr. 31) leugnen die Beteiligung der Bakterien an der B. von H_2S; dieselben oxydieren den H_2S nur zu Schwefel.

— Nach BEIJERINCK (*Arch. néerland.* [2] 4, (1900) 1; *C.-B.* **1901**, 1, 791) ist hierbei das Ferment „Spirillum desulfuricans“ beteiligt. — SALTET (*C.-B. f. Bakter.- und Parasitenkunde* II, 6, (1900) 648 und 695; *C.-B.* **1900**, 2, 1159 und 1282) stellt diese Fähigkeit des spirillum desulfuricans von BEIJERINK in Zweifel; die Reduktion der Sulfate zu H_2S ist vielmehr ein zusammengesetzter Prozeß, wobei durch den Bacillus desulfuricans und vielleicht noch durch andere Bakterien Sulfat zu anderen schwefelartigen Körpern reduziert wird, nicht aber zu H_2S; dieser wird aus den niederen Oxydationsstufen des Schwefels durch andere Mikroben produziert. — GOSLING's (*C.-B. f. Bakter.- und Parasitenkunde* II, 13, (1904) 385; *C.-B.* **1905**, 1, 400) nimmt als Ursache Mikrospira aestuarii an. — Nach VAN DELDEN (*C.-B. f. Bakter.- und Parasitenkunde* II, 11, (1903) 81; *C.-B.* **1904**, 1, 305) ist die Reduktion durch Mikrospira desulfuricans und aestuarii nur anaerob in einem Medium möglich, das außer Sulfat auch noch geeignete organische Nahrungsmittel enthält. Siehe a. H_2S, Bildung S. 388.

δ) *Verhalten gegen Säuren.* — Konzentrierte wss. HJ im Ueberschuß führt die gelösten Sulfate unter H_2S-Entwicklung in Jodide über. BAMBERGER u. BENEDIKT (*Monatsh.* 12, (1891) 1). — Durch HCl und HNO_3 werden die neutralen Alkali-Sulfate und $(NH_4)_2SO_4$ in saure Sulfate übergeführt. Dagegen kristallisieren die Sulfate von Mg, Al, Zn, Fe'', Ni, Hg'' aus ihrer Lsg. in wss. HCl unverändert. KANE (*Ann.* 19, (1836) 1). Nach LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 78; [7] 4, (1895) 213) kristallisieren nur aus völlig neutralen Lsgg. normale Hydrate; ein sehr geringer Zusatz von Säure modifiziert die Natur der Hydrate; bei Zusatz größerer Mengen Säure entstehen Körper von vollständig anderer Konstitution und Löslichkeit. — Die Einw. von HNO_3 und HCl auf Sulfate in wss. Lsg. ist mit Wärmeabsorption verbunden. BERTHELOT (*Compt. rend.* 75, (1872) 207 und 538; *J. B.* **1872**, 92). Auch bei Zusatz von H_2SO_4 zu in W. gel. neutralen Sulfaten findet Wärmeabsorption statt, die mit der Menge der H_2SO_4 zunimmt bis zu einem Grenzwert, welcher der vollständigen Umwandlung von 1 Aequiv. neutralen Sulfates in das saure Salz entspricht. Die Wärmeabsorption ist um so geringer, je verdünnter die Lsgg. sind. BERTHELOT (*Compt. rend.* 75, (1872) 207 und 263; *J. B.* **1872**, 86). — SO_2 wirkt nicht ein, sondern erhöht oder erniedrigt die Löslichkeit der Sulfate nur physikalisch. FOX (*Z. physik. Chem.* **41**, (1902) 458; *C.-B.* **1902**, 2, 778). —

ε) *Verhalten gegen Ferrichlorid.* — Mit $FeCl_3$-Lsg. findet Umsetzung statt, die am stärksten ist mit $MnSO_4$, schwächer der Reihe nach mit $CuSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, $ZnSO_4$, $MgSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$. WIEDEMANN (*Wied. Ann.* 5, (1878) 45; *J. B.* **1878**, 125). —

ζ) *Verhalten gegen Eiweiss.* — Die Sulfate, namentlich die sauren, sind sehr gute Eiweißgerinner, bessere als Nitrate und Chloride. MICHAILOW (*C.-B.* **1888**, 1195; *J. B.* **1888**, 256).

B. *Doppelsulfate, bzw. komplexe Sulfate.* — Die Sulfate zeigen große Neigung, sich miteinander zu verbinden.

I. *Vorkommen.* — In der Natur finden sich Doppelsulfate ein- und zweiwertiger Metalle sowohl wasserfrei (z. B. Glauberit $Na_2SO_4,CaSO_4$; Langbeinit $2MgSO_4,K_2SO_4$), als auch mit Kristallwasser (z. B. Syngenit $K_2SO_4,CaSO_4.H_2O$; Polyhalit $K_2SO_4,2CaSO_4.MgSO_4,2H_2O$), ferner Doppelsulfate ein-, bzw. zwei- und dreiwertiger Metalle, von denen die verbreitetsten die Alaune sind; außerdem gehören hierzu basische Doppelsulfate mit dreiwertigen Metallen, deren Valenzen zum Teil mit Hydroxyl gesättigt sind, z. B. Alunit $K[Al(OH)_2]_3[SO_4]_2$, und überbasische, Hydroxyl, bzw. Cl enthaltende Doppelsulfate.

II. *Darstellung.* — Auf künstlichem Wege erhält man die Doppelsulfate: 1. Durch Zusammenkristallisieren der gesättigten Lsgg. der Komponenten (z. B. Alaune und Doppelsulfate der Mg-reihe). — Die alkal. Doppelsulfate der seltenen Gadolinit- und Ceritmetalle und des Berylliums haben die Zus. $3K_2SO_4.Me_2(SO_4)_3.xH_2O$, bilden also keine Alaune. NILSON u. PETTERSON (*Wied. Ann.* 4, (1878) 554; *J. B.* **1878**, 243). — 2. Durch Fällung einer wss. Lsg. von zwei Sulfaten mit konz. H_2SO_4. Auf diese Weise hat ETARD (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1399; **87**, (1878) 602; *J. B.* **1878**, 267; *Ber.* **12**, (1879) 360) drei Reihen von Salzen dargestellt: $M_2'''(SO_4)_3$, $M''SO_4,2H_2SO_4$ mit oder ohne Kristallwasser, $M_2'''(SO_4)_3,2M''SO_4,H_2SO_4$ mit oder ohne Kristallwasser, $(M_1''SO_4,M_2''SO_4)_2H_2SO_4$; ($M'''$ = Al, Cr, Fe; M'' = Mn, Ni, Co, Cu, Zn). — SCOTT (*Proc. Chem. Soc.* **1896** bis **1897**, Nr. 177, 71;

J. Chem. Soc. **71**, (1897) 564; *C.-B.* **1897**, 1, 795) erhielt auf gleichem Wege gemischte Sulfate von der Zus. (M'',N'')SO_4,H_2O; [(M'',N'') = Cu, Ni; Cu,Zn; Cu,Mg; Cu,Mn; Cu,Co; Fe,Zn; Fe,Mn; Fe,Ni; Fe,Cr; Zn,Cr]. — 3. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhielt MALLET (*Chem. N.* **80**, (1899) 300; *J. B.* **1899**, 432; *J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 216; *C.-B.* **1900**, 1, 216 und 873; *Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 198; *C.-B.* **1903**, 1, 5; *J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 1546; *C.-B.* **1903**, 1, 124) Doppelsulfate von dem Typus R_2SO_4, $2MSO_4$; (R,M = K,Mg; K,Zn; K,Mn; K,Ni; K,Co; Rb,Mg). — 4. Durch Elektrolyse stellten HOWE u. O'NEAL (*J. Americ. Chem. Soc.* **20**, (1898) 759; *J. B.* **1898**, 405) Alaune dar.

III. *Eigenschaften.* 1. *Der festen Salze.* — Die Aequivalentvolumina der Alaune liegen zwischen 270.8 und 284 6. PETTERSON (*Nova Acta Upsal. Ser.* III; *Ber.* **7**, (1874) 477; *J. B.* **1874**, 11). Kristallographische Untersuchungen der Doppelsulfate $R'_2M''(SO_4)_2$, $6H_2O$(R' = K,Rb,Cs; M'' = Mg, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Cd) vgl. TUTTON (*Z. Kryst.* **21**, (1893) 491; *J. B.* **1893**, 113); Polymorphismus und Pseudosymmetrie von Doppelsulfaten vgl. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, (1892) 233; *C.-B.* **1892**, 1, 402; *J. B.* **1892**, 521); Refraktionskonstante und Dispersionsäquivalent der Alaune vgl. GLADSTONE (*Phil. Mag.* [5] **20**, (1885) 162; *J. B.* **1885**, 308); Wärmeausdehnung der Alaune vgl. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **3**, (1882) 313; *J. B.* **1882**, 17); WIEDEMANN (*Wied. Ann.* **17**, (1882) 561; *J. B.* **1882**, 37). —

Für die analogen Kalium-Doppelsalze ist die Konstante $\frac{B}{d}$ (B = Densitätszahl, d = Dichte) = 23.5 im Mittel; für die Ammonium-Doppelsalze von der allgemeinen Formel $R''(SO_4)_2(NH_4)_2,6H_2O$(R'' = Mg,Fe,Co,Ni,Cu,Zn,Cd) ist die Konstante $\frac{B}{d}$ = 28.9 im Mittel. GROSHANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas.* **4**, (1885) 236; *J. B.* **1885**, 52).

In bezug auf ihr Verhalten gegen trockenes Chlorwasserstoffgas teilt HENSGEN (*Ber.* **11**, (1878) 1778) die Doppelsulfate ein in 1) solche, in denen jedes der enthaltenen Sulfate an und für sich schon eine Zers. durch HCl erleidet; 2) Salze, von denen nur das eine oder andere Sulfat angegriffen wird; 3) solche, bei denen keines der sie zusammensetzenden Sulfate zersetzt wird.

2. *Doppelsulfate in wässriger Lösung.* — Daraus, daß beim Vermischen von Lsgg. zweier Sulfate, die miteinander ein Doppelsalz bilden können, keine Kontraktion der Lsg. stattfindet, und daß die Wärmeabsorption bei der Lsg. von K_2SO_4 im W. nicht geringer ist, wenn in dem W. vorher $Al_2(SO_4)_3$ oder $CuSO_4$ gelöst ist, schließen FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **77**, (1873) 909), daß die Doppelsulfate in wss. Lsg. nicht existieren, sondern sich erst im Augenblick der Kristallisation bilden. — Nach PETTERSSON (*Ber.* **9**, (1876) 1559) tritt auch beim Kristallisieren keine Kontraktion ein, so daß man sich die Komponenten ebensogut schon in der Lsg. verbunden denken kann; Ausnahmen bilden das Tl-Co- und Tl-Ni-Doppelsalz. — RÜDORFF (*Ber.* **15**, (1882) 3044; **21**, (1888) 4; *J. B.* **1888**, 242) hält die Existenz der Doppelsalze als Molekülverbindungen in Lsg. deshalb für unmöglich, da die Doppelsulfate (und ebenso $KHSO_4$) bei der Diffusion zerlegt werden; dagegen erweist sich äthylschwefelsaures K als einheitliche Verbindung. — Auch LINEBARGER (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 337; *J. B.* **1893**, 105) nimmt nach Untersuchungen über Lösungskontraktion, Diffusion, elektrische Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung eine vollständige Spaltung der Doppelsulfate in Lsg. an, was auch daraus hervorgeht, daß die Vermischung der Lsgg. ihrer Komponenten von keinerlei Wärmetönung begleitet ist. Vgl. Einzelheiten bei den verschiedenen Metallsulfaten.

C. *Saure Sulfate.* α) *Bisulfate, halbgesättigte schwefelsaure Salze.* I. *Darstellung.* — Die Bisulfate $MHSO_4$ erhält man durch Zusammenschmelzen der neutralen Salze mit einer geeigneten Menge Schwefelsäurehydrat oder durch Lösen derselben in überschüssiger H_2SO_4 von bestimmter Konzentration und Ausscheiden bei geeigneter Temperatur. C. SCHULTZ (*Pogg.*

139, (1870) 480). — $KHSO_4$ und wohl auch die entsprechenden Salze anderer Alkalien erhält man auch beim Abkühlen der heißen Lsg. des normalen Sulfates in überschüssiger HCl, HNO_3 oder Weinsäure. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* **70**, (1839) 317).

II. *Eigenschaften.* a) *Verhalten gegen Wasser.* — Die Bisulfate werden durch W. sämtlich in wss. H_2SO_4 und normales Sulfat zersetzt; bei den Salzen der Alkalien erfolgt vollständige Zers. erst durch größere Mengen von Wasser. Aus der heißen Lsg. in kleineren Mengen W. kristallisieren sie entweder unverändert beim Erkalten, BERZELIUS, JACQUELAIN, oder es bilden sich intermediäre Verbb. von 1 Mol. Bisulfat und 1 Mol. normalem Sulfat, sog. dreiviertelgesättigte Salze. MITSCHERLICH (*Pogg.* **39**, (1836) 198); H. ROSE (*Pogg.* **82**, (1851) 545; *J. B.* **1851**, 301). — Siehe a. COLSON (*Compt. rend.* **136**, (1903) 366; *C.-B.* **1903**, 1, 616); FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **77**, (1873) 907; *J. B.* **1873**, 91). Dissoziation der sauren Sulfate s. TREVOR (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 349; *J. B.* 1892, 385). — b) *Verhalten beim Erhitzen.* — Beim Erhitzen gehen die Alkalibisulfate zunächst durch Wasserverlust in Pyrosulfate über und werden dann in Glühhitze in normale Sulfate und SO_3 zersetzt. Die anderen Bisulfate gehen beim Erhitzen unter SO_3-Entwicklung in normale Sulfate über. C. SCHULTZ. — Vgl. d. Bd. S. 490.

β) Andere saure Sulfate, Uebersaure Sulfate, Polysulfate. Bildung und Darstellung. — Uebersaure Salze von der Formel $MHSO_4,H_2SO_4$ wurden von C. SCHULTZ auf ähnliche Weise wie die sauren Sulfate erhalten, nur ist die anzuwendende Konzentration der Säure in der Regel größer, meistens die des Schwefelsäurehydrates H_2SO_4, und die Temp. niedriger. — Durch Lösen von Alkalisulfat in heißer konz. H_2SO_4 und Erkaltenlassen erhielt LESCOEUR (*Compt. rend.* 78, (1874) 1044; *J. B.* **1874**, 240) Quadrisulfate $R_2O,4SO_3,6H_2O$. Auch saure Sulfate von den Formeln $3R_2SO_4,H_2SO_4$, — $2R_2SO_4,H_2SO_4$, — $R_2SO_4,3RHSO_4$, — $4R_2SO_4,3H_2SO_4$, — $RHSO_4.H_2SO_4$ sind bekannt (vgl. Bd. II, 1 bei K und Na). Nach GILES, ROBERTS u. BOAKE (*E. P.* 11979; *C. B.* **1892**, 1, 111) ist das als Nebenprodukt der Darst. von HNO_3, HCl und Essigsäure abfallende $NaHSO_4$ imstande, nochmehr H_2SO_4 aufzunehmen und eine feste, trockene und transportfähige Verb. von der Formel $Na_2O,5SO_3,3H_2O$ zu geben. — NEUENDORF (*D. R.-P.* 103934; *J. B.* **1899**, 417) erhielt durch Erhitzen von Alkalibisulfat mit H_2SO_4 Polysulfate mit verschieden hohem SO_3-Gehalt; er empfiehlt dieselben speziell zum Aufschließen sulfidischer Erze durch Schmelzen: $MS + Na_2S_2O_7,3H_2SO_4 = MSO_4 + Na_2SO_4 + 3H_2O + 4SO_2$, $(M = Zn,Pb,Ag_2)$; bei Anwendung von Polysulfaten mit geringerem SO_3-Gehalt findet Schwefelabscheidung statt. — WEBER (*Ber.* **17**, (1884) 2501) stellte durch Erhitzen der Sulfate von K, Rb, Cs, NH_4 mit SO_3 in zugeschmolzenen Röhren Oktosulfate $R_2O,8SO_3$ dar (vgl. Bd. II, 1). Na_2SO_4 vereinigt sich mit SO_3 nicht zu Oktosulfat, sondern erst oberhalb 150° zu $Na_2S_2O_7$; auch Li_2SO_4 bildet kein übersaures Salz; von den Schwermetallen reagiert nur Th. — Die von WEBER dargestellten Oktosulfate gehören nach DIVERS (*J. Chem. Soc.* **47**, (1885) 214) als chemische Verbb. zu derselben Kategorie wie die Hydrate. — Zusammengesetzte Sesquisulfate wurden von ETARD (*Bull. soc. chim.* [2] **31**, (1879) 200; *Ber.* **12**, (1879) 838) dargestellt; sie entsprechen der Formel $M_2(SO_4)_6N_2$; $(M_2,N_2 = Fe_2,Al_2$; Fe_2,Cr_2; $Fe_2,Mn_2(Fe_2)$; Cr_2,Fe_2; Cr_2,Mn_2; Cr_2,Al_2; $Cr_2,Cr_2)$. — *Eigenschaften.* — Die Polysulfate verhalten sich gegen W. wie die sauren Sulfate. Sie geben beim Erhitzen SO_3 ab und gehen in gesättigte Salze über.

D. *Basische Sulfate.* — Die normalen Sulfate von Sb, Bi und Hg zerfallen beim Behandeln mit viel W. in verd. H_2SO_4 und basisches Salz. — Kristallisierte basische Sulfate wurden von ATHANASESCO (*Compt. rend.* **103**, (1886) 271; *J. B.* **1886**, 335) durch Erhitzen des normalen Sulfates von Cd, Zn, Al, Fe und Uranyl mit viel W. in zugeschmolzenen Röhren auf höhere

Temp. erhalten. Das basische Ni- und Co-Salz erhält man durch Erhitzen des neutralen Sulfates mit $^1/_5$ Karbonat oder mit $BaCO_3$; das basische Hg- und Bi-Salz durch Erhitzen von reinem Na_2SO_4 mit dem entsprechenden Metallnitrat. Athanasesco. — Die basischen Sulfate sind in W. in der Regel unlöslich.

VII. *Physiologische Wirkung der Schwefelsäure.* — Konz. H_2SO_4 wirkt sehr stark ätzend und zerstörend auf das tierische und menschliche Gewebe, besonders auf die Schleimhäute des Mundes, des Rachens und der Cardia und übt eine spezifische Giftwirkung auf das Blut aus. Starkow (*Arch. Virchow* **52**, (1873) 464). — Sehr verd. H_2SO_4, von Leube (*Württemb. Jahresh.* **33**, (1877) 51; *J. B.* **1877**, 1178) Kreosozon genannt, wirkt auf animalische Substanzen konservierend. Schon weniger als 0.5 % vermögen die Fäulnis vollkommen zu verhindern. Nadina Sieber (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, (1879) 433; *J. B.* **1879**, 1020). Nach Miquel (*Monit. scient.* [3] **14**, (1884) 170; *J. B.* **1884**, 1525) genügen 2 bis 3 g H_2SO_4, um die Fäulnis eines Liters neutralisierter Bouillon aufzuhalten. — Die antiseptische Wrkg. besteht darin, daß H_2SO_4 die Bewegung sämtlicher vorhandener Vibrionen hemmt und nachher nur einzelnen Vibrionen Entwicklung gestattet. Calvert (*Proc. Roy. Soc.* **20**, (1872) 187, 191; *Chem. N.* **25**, (1872) 151, 157; *J. B.* **1872**, 1006). vgl. a. Klingzett (*J. Soc. Chem. Ind.* **6**, (1887) 702). — Hat einen nachteiligen Einfluß auf die Entwicklung der Hefe. Hayduck (*C.-B.* **1882**, 382; *J. B.* **1882**, 1249).

VIII. *Konstitution.* — Beide Wasserstoffatome sind an Sauerstoff gebunden, Thomsen (*Pogg.* **139**, (1870) 193). Der Hexavalenz des Schwefels entsprechend ist die fast allgemein angenommene Formel $\begin{matrix} O = \\ O = \end{matrix}\overset{VI}{S}\begin{matrix} - OH \\ - OH \end{matrix}$. Drechsel (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 20; *J. B.* **1871**, 212). — Nach Kanonnikoff (*J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 575; *C.-B.* **1902**, 2, 1237) ist der S 4-wertig entsprechend der Struktur $(HO)_3\overset{IV}{S}.O.O.H$. — Auch Divers (*J. Chem. Soc.* **47**, (1885) 218) nimmt 4-wertigen S an: $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}{>}\overset{IV}{S}{<}\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$. — Das Monohydrat wird von Kosmann (*Z. Deutsch. Geol. Ges.* **1891**, 267; *C.-B.* **1891**, 2, 370) als „einbasisch" bezeichnet. — Spring (*Ber.* **6**, (1873) 1108) formuliert: HOSOOOH, Dixon (*Phil. Mag.* [5] **21**, (1886) 127; *J. B.* **1886**, 323): $S(OOH)_2$. — Teplow (*J. russ. phys. Ges.* **1888**, Anhang 1 bis 12; *Ber.* **12**, (1889) R. 1) nimmt vom Standpunkt seiner Schwingungsknotentheorie die Struktur $O(S_2)\begin{matrix} \diagup 8HO \\ = (SO_4H_2)_8 \end{matrix}$ an. — Ansicht von Werner: vgl. dessen „*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*", (1905) S. 54 u. ff. —

IX. *Analytisches.* A. *Nachweis.* 1. *Fällungsreaktionen.* a) *Mit Baryumchlorid.* — $BaCl_2$ fällt aus verdd. Lsgg. weißes, in Säuren unl $BaSO_4$. — b) *Mit Silbernitrat.* — $AgNO_3$ erzeugt in verd. Lsg. keine Rk., in konz. Lsg. entsteht eine weiße, kristallinische Fällung von Ag_2SO_4 (l. in etwa 200 T. kalten Wassers). — c) *Mit Bleiacetat.* — $Pb(CH_3COO)_2$ fällt weißes $PbSO_4$, l. in konz. KOH, konz. H_2SO_4, Ammoniumacetat und Ammoniumtartrat. — d) *Mit Mercuronitrat.* — $HgNO_3$ gibt in der Kälte gleichfalls einen w. l. Nd. von Hg_2SO_4, der beim Erwärmen zersetzt wird. — e) Um in *unlöslichen Sulfaten* auf diese Weisen H_2SO_4 nachzuweisen, führt man $PbSO_4$ und $CaSO_4$ durch Kochen mit Sodalösung, $BaSO_4$ und $SrSO_4$ durch Schmelzen mit der vierfachen Menge Na_2CO_3 in lösliches Na_2SO_4 und unlösliches Karbonat über.

2. *Heparreaktion.* — Beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle geben sämtliche Sulfate Na_2S, das auf blankes Silber gebracht und mit W. befeuchtet, einen schwarzen Fleck von Ag_2S erzeugt. — Auch beim Erhitzen im Reduktionsfeuer allein oder im Wasserstoffstrom bei höherer Temp. oder im geschlossenen Rohr mit Magnesiumpulver und Na_2CO_3 entsteht Na_2S.

3. *Farbenreaktionen.* — a) Freie H_2SO_4 wird in Fabrikprodukten bei Abwesenheit von freier HCl erkannt durch die Entfärbung einer deutlich gelben, sehr verdünnten *Eisenperacetatlösung.* Spence u. Esilmann (*Ber.* **11**, (1878) 1264). — b) *Rosindulin* liefert mit *reiner* H_2SO_4 braune Färbung, die durch Verdünnen mit W. bei einem Gehalt von 95.2 % H_2SO_4 in grün umschlägt. Die Lsg. von schwefelsaurem *Safranin* schlägt beim Verdünnen von Blau in Rot um. Vaubel (*J. prakt. Chem.* [2] **62**, (1900) 141; *C.-B.* **1900**, 2, 657).

B. *Bestimmung.* I. *In gebundenem oder ungebundenem Zustande.* a) *Gravimetrisch als* $BaSO_4$. — Die mit $BaCl_2$ in der Siedehitze zu fällende, mit HCl angesäuerte Lsg. darf weder HNO_3 noch $HClO_4$, möglichst keine dreiwertigen Metalle, namentlich kein Fe, und nicht viel K- oder Ca-Salze enthalten, da das $BaSO_4$ große Neigung besitzt, andere Salze mit niederzureißen. Vgl. H. Rose (*Pogg.* **113**, (1861) 627); Mitscherlich (*J. prakt.

Chem. **83**, (1861) 456); Claus (*J. B.* **1861**, 323); Fresenius (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 52); Brügelmann (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 19); Richards u. Parker (*Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 413); ferner Fresenius (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 56); Marsh (*Z. anal. Chem.* **29**, (1890) 687; *Chem. N.* **59**, (1889) 309); Ripper (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 36). — Am auffälligsten ist das Mitreißen gelöster Stoffe bei Ggw. von Ferrisalzen infolge B. komplexer Eisenschwefelsäuren, ähnlich den entsprechenden Chromverbindungen. Küster (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 424). — Zur Bestimmung der H_2SO_4 in unl. Sulfaten werden $CaSO_4$ und $SrSO_4$ durch längere Digestion mit $(NH_4)_2CO_3$ zersetzt, $BaSO_4$ mit der 4-fachen Menge Na_2CO_3 geschmolzen, $PbSO_4$ mit Sodalösung gekocht; Silikate werden in fein gepulvertem Zustande mit der 6-fachen Menge Soda geschmolzen. Vgl. H. Rose (*J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 382; **65**, (1855) 316); auch Löwe (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 224). — Für technische Zwecke genügt es, durch Vergleichung der Niederschlagshöhe des gefällten $BaSO_4$ den Gehalt an H_2SO_4 zu ermitteln. Rürup (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 225).

b) *Volumetrisch.* 1. *Mit Baryumchlorid.* — α) Man läßt in saure und kochende Sulfatlösung eine titrierte Lsg. von $BaCl_2$ fließen, bis sich ein Nd. nicht mehr bildet. Vgl. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* **39**, (1828) 337); Wildenstein (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 432); Müller (*Ber.* **3**, (1870) 881); Brügelmann (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 19); Houzeau (*Compt. rend.* **87**, (1878) 109); vgl. auch Richards u. Parker (*Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 413). — Dies Verfahren ist wegen der schwer zu erkennenden Endreaktion nicht praktisch — β) Man versetzt die fast neutralisierte Lsg. mit $BaCl_2$ in kleinem Ueberschuß, fällt das überschüssige $BaCl_2$ mit $(NH_4)_2CO_3$ und NH_3, filtriert und bestimmt das im Nd. enthaltene $BaCO_3$ alkalimetrisch. Mohr (*Ann.* **90**, (1854) 165). Modifiziert von Clemm (*Dingl.* **192**, (1869) 229; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 122). — Hierbei ist die Abwesenheit aller Säuren, welche mit Ba in Wasser unl. Salze bilden, erforderlich; von Basen dürfen nur Alkalien zugegen sein. — γ) Man gibt zu der Sulfatlösung titrierte $BaCl_2$-Lsg. im Ueberschuß und titriert den Ueberschuß mit Kaliumchromatlösung zurück. Wildenstein (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 323). Modifiziert von Fleischer (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, (1872) 312); siehe auch Precht (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 521). — δ) In neutralen Sulfatlsgg. kann der Ueberschuß an $BaCl_2$ durch titrierte Na_2CO_3-Lsg. ermittelt werden unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator. Sidersky (*Monit. scient.* [4] **2**, (1888) 1132); Gawalowski (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 725).

2. *Mit Baryumkarbonat.* — Beruht auf der quantitativen Umsetzung schwefelsaurer Alkalien mit gefälltem $BaCO_3$ bei Ggw. von überschüssigem CO_2 zu $BaSO_4$ und Alkalibikarbonat. Vgl. Bohlig (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 310).

3. *Mit Baryumchromat.* — Die Lsg. des Sulfates wird mit einer salzsauren Lsg. von $BaCrO_4$ im Ueberschuß versetzt, wobei $BaSO_4$ ausfällt, während eine der vorhandenen H_2SO_4 äquivalente Menge Chromsäure in Freiheit gesetzt wird. Neutralisiert man hierauf die Lsg. mit NH_3 oder $CaCO_3$ (bei Ggw. von Fe-, Ni- oder Zn-Salzen nur NH_3 im deutlichen Ueberschuß), so fällt das überschüssige $BaCrO_4$ aus, das mit dem $BaSO_4$ abfiltriert wird. Die von der H_2SO_4 in Freiheit gesetzte Chromsäure wird im Filtrat nach dem Ansäuern mit HCl jodometrisch bestimmt. Quantin (*Compt. rend.* **103**, (1886) 402; *Bull. soc. chim.* [3] **1**, (1889) 21); Andrews (*Am. Chem. J.* **11**, (1889) 567); Stolle (*Z. angew. Chem.* **1892**, 234); Farnsteiner (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 182); siehe auch Schwarz (*Nachträge zur praktischen Anleitung zu Maassanalysen* **1853**, 33); von Asboth (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 922).

4. *Mit Bleinitrat.* — An Stelle von $BaCl_2$ setzt man zu der Sulfatlsg. titrierte $PbNO_3$-Lsg. und dann eine dem $PbNO_3$ entsprechende Menge K_2CrO_4. Der Ueberschuß an K_2CrO_4 wird zurücktitriert. Schwarz (*Nachträge zur praktischen Anleitung zu Maassanalysen* **1853**, 34; *Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 392); Levol (*Bull. soc. d'encourag., Avril* 1853; *J. prakt. Chem.* **60**, (1853) 384); Pappenheim (*Mohr's Lehrb. der Titriermethode*, 3. Aufl., 411; *Fresenius' Anleitung zur quantit. Anal.*, 4. Aufl., 285). — Diese Methode ist wegen des schädlichen Einflusses von Metallchloriden, HCl und neutralen Ammoniumsalzen nur von beschränkter Anwendbarkeit. Fresenius.

5. *Mit Silbernitrat.* — Die Lsg. eines neutralen Alkalisulfates (saure Alkalisulfate und Schwermetallsulfate werden vorher mit Na_2CO_3 behandelt) wird mittels $BaCl_2$ in Chlorid übergeführt, das überschüssige $BaCl_2$ mit $(NH_4)_2CO_3$ gefällt und in dem Filtrat nach dem Eindampfen zur Trockne und Verjagen des NH_4Cl durch Glühen das Chlorid mit titrierter $AgNO_3$-Lsg. bestimmt. White (*Chem. N,* **57**, (1888) 165).

6. *Mit Benzidin.* — Vgl. Vaubel (*Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 163); Müller (*Ber.* **35**, (1902) 1587; *Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 653); Raschig (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 617, 168); Dürkes (*Z. anal. Chem.* **42**, (1903) 477).

c) *Gasvolumetrisch.* — Die schwach saure Sulfatlsg. wird in einem geaichten Kolben von 100 ccm Inhalt mit salzsaurer $BaCrO_4$-Lsg. gefällt, nach einer halben Stunde auf ca. 90 ccm mit W. angefüllt, dann mit NH_3 bis zur schwach alkalischen Rk. versetzt und auf 100 ccm mit W. verdünnt. Dann wird partiell filtriert; 25 oder 50 ccm des Filtrats versetzt man mit 10 ccm verdünnter H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4 + 5 Vol. W.) und bestimmt das Chromat gasometrisch durch H_2O_2. Baumann (*Z. angew. Chem.* **1891**, 139 u. 450); Marchlewski (*daselbst* **1891**, 392).

d) *Photometrisch.* — Vgl. HINDS (*J. Americ. Chem. Soc.* 18, (1896) 661; *C.-B.* **1896**, 2, 321); JACKSON (*J. Americ. Chem. Soc.* 23, (1901) 799; *C.-B.* **1902**, 1, 66); PARR u. CLURE (*J. Americ. Chem. Soc.* 26, (1904) 1139; *C.-B.* **1904**, 2, 1339).

II. *Der Gehalt an freier H_2SO_4* wird außerdem bestimmt: a) *Acidimetrisch.* — b) *Densimetrisch.* — Vgl. S. 514 bis 521. — c) *Aus der Kontraktion.* — Vgl. S. 522. — d) *Durch Wägung.* 1. *Als Bleisulfat.* — Eine bestimmte Menge H_2SO_4-Lsg. wird mit frisch ausgeglühtem PbO zur Trockne eingedampft und gewogen. — 2. *Als Natriumsulfat.* — Statt PbO benutzt THORPE (*Quantit. chemical Analysis*, 2. Ed. (*London*) **1877**, 135) Na_2CO_3. — 3. *Als Ammoniumsulfat.* — Eine abgemessene Menge H_2SO_4 wird in einem kleinem Kolben mit weitem, sehr kurzem Halse und eingeschliffenem Stopfen (Glycerinkolben) mit NH_3 bis zur alkalischen Rk. versetzt und zur Trockne eingedampft. Das $(NH_4)_2SO_4$ wird im Luftbad auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. WEINIG (*Z. angew. Chem.* **1892**, 204); ECKENROTH (*Pharm. Ztg.* **37**, (1892) 317); siehe auch SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* **108**, (1859) 64); HOPKINS (*J. Americ. Chem. Soc.* **23**, (1901) 127).

X. *Anwendung.* — Die verbreiteste Anwendung findet Säure von 60 bis 62° Bé., die entweder im Gloverturm oder in Bleipfannen eingedampft ist, und zwar zur Darst. sehr vieler anorganischer Säuren (HCl, HNO_3, SO_2, H_3PO_4, HFl, H_3BO_3, CrO_3 etc.) und organischer Säuren; zur Fabrikation vieler Sulfate, Alaune, des sauren Calciumphosphats, des Superphosphats (Kunstdünger), des Kaliumchromates und -bichromates; zur Darst. von P, Cl, Br, J, H, H_2O_2; zu vielen metallurgischen Prozessen; zum Beizen und Reinigen von Eisenblechen vor der Verzinkung und Verzinnung derselben; in galvanischen Elementen; zur Darst. von Aether; zur Darst. und Reinigung vieler organischer Farbstoffe, Oele und Mineralöle; zur Herstellung von Pergamentpapier; zur Saccharifikation des Getreides; zum Entfetten der Wolle usw. DAMMER (*Handbuch der chem. Technologie* 1895, I. Bd., S. 203). — Die gewöhnliche (englische) konz. H_2SO_4 von 65.5 bis 66° Bé. dient zur Darst. von Sauerstoff; von fetten Säuren; wird beim Nitrieren angewendet; bei der Reinigung vieler Mineralöle. Vgl. GROUSILLIERS (*Ber.* **21**, (1888) R. 770; *J. B.* **1888**, 2676; *D. R.-P.* 43900 (1887)). — Dient ferner als Trockenmittel. Vgl. DIBBITS (*Z. anal. Chem.* **15**, (1876) 145; *J. B.* **1876**, 37); MORLEY (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] **30**, (1885) 140; *Ber.* **18**, (1885) R. 602); JOHNSON (*Chem. N.* **68**, (1893) 211; *C.-B.* **1893**, 2, 1048). — Ganz konzentrierte H_2SO_4 (66° Bé.) dient zur Fabrikation von Nitroglyzerin, Schießbaumwolle etc.; zum Sulfurieren organischer Körper, namentlich in der Teerfarbstoffindustrie. — Aus der Kammersäure wird ganz verdünnte H_2SO_4 hergestellt, die z. B. zur Entfernung der letzten Spuren Chlorkalk aus Geweben, die damit gebleicht wurden, Anwendung findet. — Verdünnte (ca. 20° Bé.), mit H_2S gut gereinigte Säure dient u. a. zur Füllung von Akkumulatoren. Vgl. DAMMER (*Handbuch d. chem. Technologie 1895*, I. Bd., S. 203). — Ueber Verwendung von H_2SO_4 in der Gerberei s. BALLAND u. MALJEAU (*Répert. de Pharm.* **1895**, 108; *Pharm. Centralh.* **1895**, 209; *C.-B.* **1895**, 1, 1045); JEAN (*Rév. intern. falsific.* 8, 188; *C.-B.* **1895**, 2, 421). — Ueber Anwendung bei Thermometern vgl. FR. C. G. MÜLLER (*Ber.* **19**, (1886) 2175; *J. B.* **1886**, 318); BOTTOMLEY (*Phil. Mag.* [5] **26**, (1888) 149; *J. B.* **1888**, 302); AUBRY (*Z. ges. Brauw.* **16**, (1893) 308; *C.-B.* **1893**, 2, 674; *J. B.* **1893**, 273). — Ueber Anwendung der Nitrose zur Desinfektion vgl. GIRARD u. PABST (*Ber.* **14**, (1881) 550). — Von den Sulfaten findet am meisten Verwendung das Natriumsulfat, und zwar zur Darst. von Leblanc-Soda, Glas, Ultramarin, Sulfatzellstoff u. a. — Ueber Verwendung der Sulfate als Düngemittel vgl. MARCK (*C.-B.* **1892**, 1, 678; *J. B.* **1892**, 2771); v. BEMMELEN (*Landwirtsch. Versuchsstat.* **21**, (1878) 135; *J. B.* **1878**, 1140).

J. Schwefelheptoxyd; Ueberschwefelsäureanhydrid. S_2O_7.

BERTHELOT. *Compt. rend.* 86, (1878) 20; *Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 345; *Ber.* 12, (1879) 275; *J. B.* **1878**, 203; *Compt. rend.* **90**, (1880) 269, 331; *Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 242; *Ber.* **13**, (1880) 775; *J. B.* **1880**, 109; *Compt. rend.* **112**, (1891) 1418; *J. B.* **1891**, 411.

I. *Bildung und Darstellung.* — Entdeckt von BERTHELOT, der die Verb. „*acide persulfurique*“ nannte. — Entsteht durch Einw. dunkler elektrischer Entladungen von starker Spannung auf ein Gemenge *gleicher* Volumina von trockenem SO_2 und O nach: $2SO_2 + 2O_2 = S_2O_7 + O$. $\frac{1}{8}$ des ursprünglichen Volumens bleibt entsprechend der Gleichung unverbunden. Dasselbe Verhältnis ergab sich bei Oxydation titrierter $SnCl_2$-Lsg. und Bestimmung des unoxydiert gebliebenen Teiles. BERTHELOT. (Ueber die hierbei vielleicht entstehende Verb. S_2O_8 vgl. S. 569.) Auch SO_3 vereinigt sich unter den gleichen Bedingungen mit O zu S_2O_7; sowohl bei Anwendung von SO_2 wie von SO_3 ist ein großer Ueberschuß von O notwendig.

Konz. H_2SO_4 verbindet sich auf diese Weise weder mit O noch mit Ozon. BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 20 und 277; *Ber.* **12**, (1879) 275; *J. B.* **1878**, 203). — B. in wss. Lsg. s. $H_2S_2O_8$.

II. *Eigenschaften.* a) *Physikalische Eigenschaften.* — Bei gewöhnlicher Temp. zähe Flüssigkeit; kristallisiert bei 0^0 zu opaken, elastischen, dünnen, oft mehrere Centimeter langen Nadeln, die dem SO_3 ähnlich sind, mitunter auch zu glänzenden Schuppen oder kristallinischen Körnern. Die Kristallisation wird durch Spuren von W., HNO_3, $SO_3H(NO_2)$, Salzen aus dem Glase verzögert oder gar verhindert; die Zus. ändert sich dabei nicht.

Schmelzpunkt: 0^0. — Zeigt beträchtliche Dampftension, die bei 10^0 mehrere cm beträgt, und sublimiert dementsprechend leicht. BERTHELOT.

Bildungswärme: $2SO_3$ (verd.) $+ O = S_2O_7$ (verd.) . . . — 13.8 Kal.; $S_2 + O_7 +$ W. $= S_2O_7$ (verd.). . . . + 126.6 Kal.; $2SO_2$ (gelöst) $+ O_3 = S_2O_7$ (verd.) . . . + 50.6 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, (1880) 331; *J. B.* **1880**, 109; *Ber.* **13**, (1880) 775).

b) *Chemisches Verhalten.* — Läßt sich bei einer dem Gefrierpunkt nahe liegenden Temp. mehrere Tage unverändert aufbewahren. Nach einiger Zeit zersetzt es sich von selbst in SO_3 und O; beim Erwärmen tritt diese Zers. sofort ein. Zieht an der Luft W. an und entwickelt dicke, weiße Dämpfe, die infolge der Luftfeuchtigkeit H_2SO_4 enthalten. — Platinschwarz wirkt zersetzend unter Sauerstoffentwicklung. — Mit SO_2 bildet sich SO_3 nach: $S_2O_7 + SO_2 = 3SO_3$; in konz. H_2SO_4 gelöst reagiert es mit SO_2 unter B. von SO_3 und Dithionsäureanhydrid nach: $S_2O_7 + 2SO_2 = 2SO_3 + S_2O_5$. — Mit Barytwasser spaltet es sich in der Art, daß O frei wird, während $BaSO_4$ ausfällt und ein Teil in BaS_2O_8 übergeht, das in W. lösl. ist. — Löst sich in W. unter heftigem Aufschäumen und Sauerstoffentwicklung zu einer auf KJ, H_2SO_3, $FeSO_4$ und $SnCl_2$ oxydierend wirkenden Lsg. Die wss. Lsg. oxydiert nicht As_2O_3, Oxalsäure und CrO_3 im Gegensatz zu H_2O_2. — Beim Aufbewahren von S_2O_7 in einer Lsg. von verd. H_2SO_4 bilden sich nach einiger Zeit merkliche Mengen H_2O_2. BERTHELOT. Vgl. $H_2S_2O_8$, S. 561. —

Die Lsg. von S_2O_7 in ca. 70% H_2SO_4 vermag nach RICHARZ (*Ber.* **21**, (1888) 1669; *Wied. Ann.* **31**, (1887) 923) entgegen den Beobachtungen BERTHELOT's an Lsgg. von S_2O_7 in W. (s. oben) Oxalsäure zu CO_2 zu oxydieren; der N der Luft über der Flüssigkeit, in welcher die Umsetzung in H_2O_2 stattfindet, wird zu N_2O_3 oxydiert. — Dagegen führt TRAUBE, nach dessen ersten Mitteilungen (*Ber.* **20**, (1887) 3345; **22**, (1889) 1518 und 1528; **24**, (1891) 1764) bei der Elektrolyse von ca 40%iger H_2SO_4 nicht ein Körper von der Zus. S_2O_7, sondern von der Zus. SO_4 entstehen soll (vgl. bei Elektrolyse verdünnter H_2SO_4, S. 534, und bei Sulfomonopersäure, S. 567), die bei längerer Einwirkung beobachtete Oxydation der Oxalsäure zu CO_2 auf die oxydierende Wirkung des durch Zersetzung entstehenden H_2O_2 zurück. TRAUBE's SO_4 (vgl. auch unten) vermag H_2O nicht zu H_2O_2 zu oxydieren, ist gegen N indifferent; As_2O_3 wird oxydiert, Chromisalze dagegen nicht, vielmehr wird CrO_3 zu Cr_2O_3 reduziert. Auch gegen PbO_2 und MnO_2 zeigt SO_4 reduzierende Eigenschaften, indem es in 40%iger H_2SO_4 mit diesen O entwickelt und $PbSO_4$, bzw. $MnSO_4$ bildet. Ag_2O_2 löst sich darin unter stürmischer Gasentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit. Zersetzt sich in Berührung mit Platin und bei Ggw. von Säuren unter Sauerstoffabgabe: $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$; geht auch sehr leicht in H_2O_2 über. Scheint auf organische Körper nur langsam oder garnicht einzuwirken. In 40%iger H_2SO_4 wird Indigolösung erst in einer halben Stunde entfärbt. Die Lsg. in 10%iger H_2SO_4 kann sogar durch Papier filtriert werden, ohne reduziert zu werden. SO_4 wird durch Alkohol in neutraler Lsg. erst nach längerer Einwirkung reduziert. TRAUBE.

Aus dem chemischen Verhalten der durch Elektrolyse der Schwefelsäure entstehenden Lsg. von S_2O_7, bzw. $H_2S_2O_8$ (vgl. diese), speziell aus der Neutralisation mit Barytwasser schließt BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 71) auf Säurenatur des S_2O_7. — MENDELEJEFF (*Protokoll d. Journ. d. russ. phys. Ges.* **1881**, [1] 561; *Bull. soc. chim.* **38**, (1882) 168; *Ber.* **15**, (1882) 242; *J. B.* **1882**, 230) hält die Verb. für ein Peroxyd analog dem BaO_2 und H_2O_2 und für nicht imstande, beständige Salze zu bilden; dementsprechend schlug derselbe den Namen *Sulfurylhyperoxyd*

oder *Schwefelhyperoxyd* vor. — TRAUBE betrachtet sein SO_4 (vgl. oben) als einen indifferenten Körper (chemische Eigenschaften desselben s. oben) und nennt es *Schwefelholoxyd* oder *Sulfurylhyperoxyd* ($SO_2.O_2$). SO_4 ist nach TRAUBE aufzufassen als SO_3, in welchem ein Sauerstoffatom durch ein zweiwertiges Sauerstoffmolekül $\overline{\overset{II}{O = O}}$ ersetzt ist, oder als H_2O_2, in welchem zwei H durch SO_2 vertreten sind; S_2O_7 ist als eine molekulare Verbindung von SO_3 mit SO_4 anzusehen. — Die von BERTHELOT angenommene Säurenatur von S_2O_7 wurde durch die Darstellung der Persulfate durch MARSHALL (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 771; *J. B.* **1891**, 413) endgültig bewiesen. — Vgl. dagegen TRAUBE (*Ber.* **25**, (1892) 95).

K. Perschwefelsäure. $H_2S_2O_8$.

BERTHELOT. Siehe Literatur von Schwefelheptoxyd, S. 556.
RICHARZ. *Inaugural-Dissertation, Berlin,* **1884**; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 183; *J. B.* **1885**, 284; *Ber.* **21**, (1888) 1669; *Wied. Ann.* **31**, (1887) 912; *Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 18).
ELBS; ELBS u. SCHÖNHERR. *Z. Elektrotechn. und Elektrochem.* **1895**, 162, 245, 417, 468, 473; *C.-B.* **1895**, 1, 579, 591; 2, 476, 750; *J. B.* **1895**, 530.
MARSHALL. *J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 396; *J. B.* **1897**, 520.

Ueberschwefelsäure, Peroxydschwefelsäure.

I. *Bildung.* a) *Aus S_2O_7 und Wasser.* — Bildet sich wahrscheinlich aus S_2O_7 durch Verdünnen mit W., kann aber nicht aus der Lsg. isoliert werden. BERTHELOT (*Compt. rend.* **112**, (1891) 1418). —

b) *Aus H_2SO_4.* — Eine Lsg. von $H_2S_2O_8$ (bzw. S_2O_7) in H_2SO_4 wird ferner erhalten: α) *Mittels H_2O_2.* — Durch vorsichtigen Zusatz einer Lsg. von H_2O_2 zu einer nicht mehr als 1 Aequivalent W. enthaltenden H_2SO_4, sowie wahrscheinlich bei vielen anderen Prozessen, wo konz. H_2SO_4 gleichzeitig mit alkalischen oder metallischen Superoxyden zugegen ist (vgl. Sulfomonopersäure, S. 568). BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 20; *Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 345; *J. B.* **1878**, 203; *Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 242; *Compt. rend.* **90**, (1880) 269; *Ber.* **13**, (1880) 775). — Bei der Einw. von Norm H_2SO_4 auf H_2O_2 entsteht entgegen der Annahme von ARMSTRONG (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 134) keine Perschwefelsäure. BACH (*Ber.* **35**, (1902) 159). — β) *Durch Elektrolyse.* — Bei der Elektrolyse konzentrierter H_2SO_4, weshalb die Perschwefelsäure bisher teilweise mit H_2O_2, teilweise mit der imaginären Substanz „Antozon“ verwechselt worden ist. BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 20 und 71; *Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 345; *J. B.* **1878**, 203; *Ber.* **12**, (1879) 275). — Ueber die von TRAUBE bei der Elektrolyse von H_2SO_4 zunächst behauptete, später widerrufene B. von SO_4 vgl. bei Elektrolyse verd. H_2SO_4 (S. 534) und bei Sulfomonopersäure (S. 567). — γ) *In Akkumulatoren.* — Bildet sich in Bleiakkumulatoren beim Laden an der positiven Elektrode, oxydiert hier in statu nascendi das PbO und $PbSO_4$ zu PbO_2 (vgl. dagegen unten) und zersetzt nach Beendigung dieser Umwandlung W. unter Sauerstoffentwicklung (Zeichen für das Ende der Ladung). PbO_2 saugt $H_2S_2O_8$ auf, durch deren Reduktion beim Entladen anfänglich eine erhöhte elektromotorische Kraft auftritt. Die B. des Suboxydes an der negativen Platte während der Entladung wird durch B. von $H_2S_2O_8$ an der negativen Elektrode erklärt, wo der gebildeten $H_2S_2O_8$ dann durch den Bleischlamm Sauerstoff entzogen wird. Auch die bei Kurzschluß eintretende Umwandlung der negativen Elektrode in $PbSO_4$, sowie das Zerfressenwerden der positiven Platten, der Bleigitter oder Selenplatten ist auf eine Wirkung der Ueberschwefelsäure zurückzuführen. DARRIEUS u. SCHOOP (*Z. Elektrotechn. u. Elektrochem.* **1894**, 293; *C.-B.* **1895**, 1, 522); SCHOOP (*Z. Elektrotechn. u. Elektrochem.* **1895**, 273). — Nach ELBS u. SCHÖNHERR (*daselbst* **1895**, 473; *C.-B.* **1895**, 1, 579) ist die im Akkumulator enthaltene Lsg. von freier $H_2S_2O_8$ in H_2SO_4 nicht imstande, PbO_2 zu bilden; dieses wird vielmehr durch H_2O_2 nur in annähernd neutraler Lsg. gebildet. Taucht man eine Bleiplatte in $H_2S_2O_8$-haltige H_2SO_4, so bildet sich $PbSO_4$, kein PbO_2; dagegen geht PbO_2, welches elektrolytisch auf einer Bleiplatte erzeugt worden ist,

in Berührung mit diesem Säuregemisch in $PbSO_4$ über. — Ueber die Rolle der $H_2S_2O_8$ im Akkumulator vgl. auch ARMSTRONG u. ROBERTSON (*Proc. Roy. Soc.* **50**, (1892) 105).

c) *Theorie der Bildung.* — BERTHELOT (*Compt. rend.* **114**, (1892) 875) führt die B. auf einen Oxydationsprozeß zurück: $2H_2SO_4 + H_2O_2 = H_2S_2O_8 + 2H_2O$. Ist weniger oder mehr H_2SO_4 vorhanden, als der Gleichung entspricht, so bildet sich keine $H_2S_2O_8$, oder diese wird gleich zersetzt. Daher geht die B. von $H_2S_2O_8$ bei der Elektrolyse der H_2SO_4, wenn diese sich durch elektrische Endosmose fortwährend konzentriert, durch ein Maximum hindurch. Am günstigsten für die B. bei der Elektrolyse ist die Konz. $H_2SO_4+10H_2O$; sobald weniger als 4 Mol. W. auf 1 Mol. H_2SO_4 vorhanden sind, bildet sich H_2O_2, das sich mit S_2O_7 im Maximum annähernd zu $S_2O_7,2H_2O_2$ verbindet. Diese Verb. wird durch Zusatz von überschüssiger konz. H_2SO_4 fast vollständig in $H_2S_2O_8$ umgewandelt. Beim Verdünnen mit viel W. bestehen beide Verbb. nebeneinander, dann zersetzt sich jede für sich. — Auch TRAUBE (*Ber.* **20**, (1887) 3345) nimmt eine Oxydation der H_2SO_4 an, indem sich ein an der Anode naszierendes Sauerstoffatom mit einem in der H_2SO_4 enthaltenen zu einem Molekül vereinigt nach: $2H_2SO_4 + O = S_2O_6(O_2)H_2 + H_2O$. — Nach der heutigen Anschauung bildet sich $H_2S_2O_8$ bei der Elektrolyse durch Vereinigung zweier SO_4H-Ionen und nicht durch Oxydation. Eine an der Anode durch Umladung positiv gewordene SO_4H-Gruppe tritt mit einer anderen noch negativ geladenen zu $H_2S_2O_8$ zusammen. RICHARZ (*Ber.* **21**, (1888) 1669); ELBS u. SCHÖNHERR (*Z. Elektrotechn. u. Elektrochem.* **1895**, 417 u. 468; *C.-B.* **1895**, 1, 591). Daher nimmt die Ausbeute an $H_2S_2O_8$ zu mit der Menge der an der Anode gebildeten SO_4H-Ionen, die ihrerseits durch niedrige Temp., große Stromdichte und hohe Konzentration begünstigt wird. MARSHALL (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 396; *J. B.* **1897**, 520); ELBS u. SCHÖNHERR. — Der Steigerung der Ueberführungszahl mit der Konzentration entspricht auch die Steigerung der B. von $H_2S_2O_8$ an der Anode, die ebenfalls von der Menge der SO_4H-Ionen abhängt. Die B. der $H_2S_2O_8$ nimmt aber oberhalb 40% ab (obwohl die Menge der SO_4H-Ionen zunimmt), weil in konz. H_2SO_4 die Ueberschwefelsäure unter Entw. von O und H_2O_2 zerfällt. Die Stromdichte, die auf die Ueberführungszahl keinen Einfluß hat, vermehrt die Menge der $H_2S_2O_8$ nur dadurch, daß sie die Umladung der SO_4H-Ionen steigert. STARK (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 385). — Siehe auch unter *Darstellung.*

Die von BERTHELOT bei Elektrolyse von konzentrierten Schwefelsäuren beobachtete Bildung reichlicher Mengen von H_2O_2 beruht auf sekundärer Zersetzung der Ueberschwefelsäure und hängt von der Konzentration ab; H_2O_2 entsteht nur an der Anode. RICHARZ. ELBS u. SCHÖNHERR.

II. *Darstellung.* — Durch Elektrolyse mäßig verdünnter H_2SO_4. a) *Mit Diaphragma.* — ELBS u. SCHÖNHERR (*Z. Elektrotechn. u. Elektrochem.* **1895**, 245, 417 und 468; *J. B.* **1895**, 530; *C.-B.* **1895**, 1, 591; **1895**, 2, 750) elektrolysieren mit Thonzelle als Diaphragma, horizontal ringförmigen Elektroden (Kathode aus Blei, Anode aus Platin), Stromstärke 2 Amp., Stromdichte 500 Amp. pro qdcm, Spannung 4 Volt, Temperatur +5 bis 6°, spezifisches Gewicht der H_2SO_4 1.35 bis 1.5 und unter Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$. — Ausbeute 67.5%.

Beeinflussung der Ausbeute. 1. *Durch die Dichte der H_2SO_4.* — In verd. Säuren (D. $<$1.2) wird nur wenig $H_2S_2O_8$ gebildet, bei D. = 1.35 bis 1.5 erreicht die B. das Maximum und nimmt mit wachsender Dichte wieder ab. Bei einer Säure (D. = 1.445) betrug die Ausbeute unter den oben angegebenen Bedingungen, aber ohne Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$, in den ersten 2½ Stunden 50.5%, in zwei weiteren Stunden noch 13.6% und bei weiterer Elektrolyse zersetzte sich dann sogar die gebildete $H_2S_2O_8$. Die Maximalausbeute wird um so später erreicht, je verdünnter die Säure ist; dabei wird die H_2SO_4 in der Anodenkammer immer konzentrierter. — 2. *Durch die Stromdichte.* — Mit steigender Stromdichte nähert sich die Ausbeute für jede Konzentration einem mit der Stromdichte wechselndem Maximum. Bei Anwendung höherer Anoden-Stromdichten als 500 Amp. pro qdcm tritt Elektrolyse-Verzug ein infolge Umhüllung der Anode mit einer Schicht der kaum leitenden $H_2S_2O_8$. — 3. *Durch die Temperatur.* — Mit steigender Temp. nimmt die Ausbeute stark ab. Bei 60° zerfällt $H_2S_2O_8$ so schnell wie sie gebildet wurde. — 4. *Durch die*

Gegenwart anderer Substanzen. — Ggw. geringer Mengen mancher Sulfate, besonders von $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, begünstigen die B. von $H_2S_2O_8$. Zusatz von 10 T. $Al_2(SO_4)_3$ auf 350 T. H_2SO_4 erhöhte die Stromausbeute von 21.1 auf 41.6 %. Sulfate von Mn, Cr, Co wirken nicht fördernd, sondern werden oxydiert; auch Na_2SO_4 wirkt nicht günstig. — Durch Zusatz eines Tropfens konzentrierter HCl wird die Stromausbeute unter Entw. von Cl von 43.9 % auf 69 % gesteigert; geringe Mengen HNO_3 sind ohne Einfluß. Elbs u. Schönherr. — Nach Petrenko (*J. russ. phys Ges.* **36**, (1904) 1081; *C.-B.* **1905**, 1, 6) erhöht HCl die Ausbeute fast um den doppelten Betrag. — 5. *Durch die Beschaffenheit der Elektroden.* — Die Platinanode wird durch die Elektrolyse oxydiert und erhält in diesem Zustande katalytische Eigenschaften, wodurch die Ausbeute an $H_2S_2O_8$ sich verringert. Richarz (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 183; *J. B.* **1885**, 284); Petrenko; Elbs u. Schönherr. — Durch Ausglühen erlangt die Elektrode ihre früheren Eigenschaften wieder. Richarz. — Glatte Oberflächen der frisch ausgeglühten oder mit warmem Königswasser behandelten Platinelektroden wirken günstig, rauhe wirken nachteilig. Elbs u. Schönherr. — Iridiumelektroden geben bedeutend geringere Ausbeuten als Platinelektroden; metallisches Ir als Anode verwandt geht leichter in Lsg. als Platin. Petrenko.

Ueber Versuchsanordnung und Maßregeln für die B. der $H_2S_2O_8$, Abhängigkeit von der Temperatur, Dauer des Stromschlusses, Stromdichte und Konzentration der Säure s. a. Richarz (*Inauguraldissertation, Berlin* **1884**; *Wied. Ann.* 24, (1885) 183).

b) *Ohne Diaphragma.* — Man kann auch ohne Diaphragma arbeiten, muß dabei aber das Aufrühren des Elektrolyten durch entwickelten Wasserstoff vermeiden, indem man die Kathode dicht unter der Oberfläche anbringt. Elbs (*Z. Elektrotechn. u. Elektrochem.* **1895**, 162; *C.-B.* **1895**, 2, 476); Elbs u. Schönherr.

c) *Trennung von H_2SO_4.* — In den nach a) und b) erhaltenen Lsgg. von $H_2S_2O_8$ in H_2SO_4 trennt man die $H_2S_2O_8$ von H_2SO_4: α) Durch Neutralisieren mit $Ba(OH)_2$ oder KOH zwischen 0° und —10° und Abfiltrieren des gebildeten, in W. löslichen BaS_2O_8 von dem unlöslichen $BaSO_4$. Berthelot (*Compt. rend.* **112**, (1891) 1418; *J. B.* **1891**, 411); Elbs u. Schönherr (*Z. Elektrotechn. u. Elektrochem.* **1895**, 245; *C.-B.* **1895**, 2, 750). — β) Durch Verdünnen der Lsg. mit dem zwei- bis vierfachen Vol. W. und Zusatz von frisch dargestelltem $Ba_3(PO_4)_2$; man erhält auf diese Weise eine Lsg. von Ueberschwefelsäure in H_3PO_4. Traube (*Ber.* **24**, (1891) 1764).

III. *Eigenschaften.* a) *Physikalische Eigenschaften. Spez. Gewicht.* — Die Lsgg. der Ueberschwefelsäure (D = 1.0 und 1.3) sind spezifisch leichter als Schwefelsäurelösungen von gleichem Gehalt. Elbs u. Schönherr. — *Bildungswärme.* — S_2 (rhombisch) + O_8 + H_2 + nH_2O = $H_2S_2O_8$ (verd.)... + 316.2 Kal.; S_2 (rhombisch) + O_7 + H_2O + nH_2O = $H_2S_2O_8$ (verd.) ... + 247.2 Kal. Da die Bildung endothermisch ist, erfordert sie zu ihrem Eintreten eine fremde Energie wie Elektrizität oder Hydratation der konz. H_2SO_4, Oxydation des wasserfreien Baryts oder der Rkk. des Baryts auf Säuren bei der B. von Salzen. Berthelot (*Compt. rend.* **114**. (1892) 875; *C.-B.* **1892**, 1. 773). — *Zersetzungswärme.* — $H_2S_2O_8.nH_2O + H_2O$ = $2H_2SO_4.nH_2O$ + O ... + 34.8 Kal., Berthelot; S_2O_7 (verd.) + $2H_2O$ = $2H_2SO_4$ (verd.) + O ... + 13.8 Kal. Berthelot (*Compt. rend.* **90**, (1880) 331; *J. B.* **1880**, 109). — Ueber das elektromotorische Verhalten von Platin in Ueberschwefelsäure und über die galvanische Polarisation bei der B. derselben vgl. Richarz (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 18).

b) *Chemisches Verhalten.* α) *Beständigkeit der wässrigen Lösung.* — Reine wss. Lsgg. von $H_2S_2O_8$, wie sie z. B. aus dem Baryumsalz durch

Zusatz der berechneten Menge Säure erhalten werden, sind bei niedriger Temp. ziemlich beständig. Allmählich tritt unter Mitwirkung des Wassers Zerfall ein, je nach den Umständen in H_2SO_4 und H_2O_2 oder in H_2SO_4 und Sauerstoff. ELBS (*Z. angew. Chem.* **10**, (1897) 195; *C.-B.* **1897**, 1, 790). — Die *reine* Lösung ist zwar sehr beständig, zerfällt aber allmählich in CARO'sche Säure (vgl. S. 567) und H_2SO_4. BAEYER u. VILLIGER (*Ber.* **34**, (1901) 856). — In verdünnten Lsgg. (bis zu D. = 1.3), allmählich auch in konz. Lsgg. (D. = 1.7) zersetzt sich $H_2S_2O_8$ bei niedrigen Tempp. ohne merkliche B. von H_2O_2 zu H_2SO_4 und ozonhaltigem O. Eine stark verd. Lsg. enthielt auch nach mehreren Tagen kein H_2O_2. In der Wärme tritt der Zerfall rasch ein. ELBS u. SCHÖNHERR. Da die Zersetzung in H_2SO_4 und O exothermisch ist (vgl. oben), vollzieht sie sich von selbst. BERTHELOT (*Compt. rend.* **114**, (1892) 880; *C.-B.* **1892**, 1, 773). Bei Ggw. größerer Mengen H_2SO_4 zersetzt sie sich schnell, besonders bei höherer Temp. unter B. von H_2O_2. Die letzten Spuren sind auch in stark saurer Lsg. sogar bei Ggw. oxydierender Substanzen erst durch andauerndes Kochen zu zerstören. ELBS u. SCHÖNHERR; RICHARZ (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 912; *Ber.* **21**, (1888) 1669; *J. B.* **1887**, 318). — Nach BAEYER u. VILLIGER (*Ber.* **34**, (1901) 856) verwandelt sich eine Lsg. von $H_2S_2O_8$ in 40%iger H_2SO_4 beim Stehen schon in wenigen Tagen fast vollständig in Sulfomonopersäure, die ihrerseits weiter zu H_2SO_4 und H_2O_2 hydrolysiert wird: $SO_2<^{O-O}_{OH\ HO}>SO_2 + H_2O = SO_2<^{O-OH}_{OH} + H_2SO_4$; $SO_2<^{O-OH}_{OH} + H_2O = SO_2<^{OH}_{OH} + H_2O_2$ (vgl. S. 568). — β) *Oxydierende Wirkung.* — $H_2S_2O_8$ und ihre Salze wirken stark oxydierend. Aus einer Lsg. von HCl oder NaCl wird Cl entwickelt, KBr-Lsg. wird zu Br, KJ-Lsg. anfangs zu J, bei einem Ueberschuß von $H_2S_2O_8$ zu HJO_3 oxydiert. — CrO_3 wird nicht zu Ueberchromsäure oxydiert; ebenso wird Permanganatlösung nicht entfärbt (Unterschied von H_2O_2!). Nach VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **42**, (1903) 273 und 321: *C.-B.* **1903**, 2, 312) dagegen entsteht mit $K_2Cr_2O_7$, Aether und H_2SO_4 die bekannte Blaufärbung wie bei H_2O_2. Chromi- und Manganosalze werden oxydiert zu Chromaten, bzw. MnO_2. MARSHALL. – Die oxydierende Wirkung auf Oxalsäure ist in saurer und alkalischer Lsg. unvollständig. ELBS u. SCHÖNHERR (*Z. Elektrotechn. u. Elektrochem.* **1895**, 245). Vgl. S_2O_7, S 557. — Mit TiO_2 entsteht in schwefelsaurer Lsg. nicht die durch H_2O_2 hervorgerufene charakteristische Gelbfärbung (Unterschied von H_2O_2!). BACH (*Ber.* **34**, (1901) 1520). — Vgl. auch unter Persulfate, S. 563. — γ) *Verhalten gegen organische Körper.* — Organische Farbstoffe werden gebleicht; Indigolösung wird entfärbt. ELBS (*Z. angew. Chem.* **1897**, 195). Alkohol wird zu Aldehyd oxydiert. Mit Anilinsulfat in schwefelsaurer Lsg. tritt Emeraldinbildung (Anilinschwarz) ein. CARO (*Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 845). Vgl. Persulfate, S. 564.

IV. *Persulfate.* A. *Bildung und Darstellung.* 1. *Ammoniumpersulfat und Alkalipersulfate.* — Ammoniumpersulfat wird durch Elektrolyse von $(NH_4)SO_4$ in schwefelsaurer Lsg. dargestellt (vgl. $(NH_4)_2S_2O_8$); die Persulfate der Alkalien erhält man: a) *Durch direkte Elektrolyse der sauren Sulfate.* α) *Mit Diaphragma.* — HUGH MARSHALL (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 771; *J. B.* **1891**, 413) erhielt zuerst Salze der Perschwefelsäure. Durch Elektrolyse einer gesättigten Lsg. der Bisulfate als Anodenflüssigkeit und verd. H_2SO_4 als Kathodenflüssigkeit unter Anwendung eines Stromes von 3 bis 3,5 Amp. und Abkühlung der Anode stellte er $K_2S_2O_8$ (vgl. Bd. II, 1, S. 59) und $(NH_4)_2S_2O_8$ (vgl. dieses) dar. Vgl BERTHELOT (*Compt. rend.* **114**, (1892) 875; *C.-B.* **1892**, 1, 773); LOEWENHERZ (*Chem. Ztg.* **1892**, 838; *C.-B.* **1892**, 2, 149). — Anwesenheit

von Nickel- und Aluminiumsulfat wirkt günstig auf die Persulfatbildung, die von Zink- und Magnesiumsulfat nicht. Die Anode muß glatt sein. Marshall (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 346; *J. B.* **1897**, 520). — Loewenherz (*D. R.-P.* 81404; *C.-B.* **1895**, 2, 552) erhielt das Natriumsalz durch Elektrolyse von Na_2SO_4 als positiven und H_2SO_4 als negativen Elektrolyten und öfterer Neutralisation des positiven Elektrolyten mit festem Natriumkarbonat. Vgl. Elbs; s. a. Bd. II, 1, S. 335. — Die Persulfate von Rb, Cs, Tl werden nach Forster u. Smith (*J. Americ. Chem. Soc.* **21**, (1899) 934; *J. B.* **1899**, 438) gewonnen, indem man in einer geteilten Zelle eine Mischung von $^2/_3$ Vol. H_2SO_4 (D. 1.35) und $^1/_3$ Vol. gesättigter Sulfatlösung unter Kühlung mittels Kältemischung elektrolysiert. Vgl. Bd. II, 1, S. 201 u. 221. — β) *Ohne Diaphragma.* — Auch ohne Diaphragma darstellbar, indem man eine spezifisch leichtere Kathodenflüssigkeit über eine spezifisch schwerere Anodenflüssigkeit schichtet. Deissler (*D. R.-P.* 105008; *J. B.* **1899**, 436); Müller u. Friedberger (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 230; *C.-B.* **1902**, 2, 9). Glatt und leicht verläuft die Elektrolyse ohne Diaphragma, wenn man zu den Elektrolyten Fluorverbindungen gibt. Konsortium für Elektrochemische Industrie, *Nürnberg* (*D. R.-P.* 155805). — Ueber elektrolytische Darstellung von Persulfaten vgl. auch Romeo (*L'Industrie électrochim.* **1**, (1897) 60; *J. B.* **1897**, 315). — b) *Durch doppelte Umsetzung aus Ammoniumpersulfat.* — Man behandelt $(NH_4)_2S_2O_8$ mit Alkalikarbonat. Loewenherz (*D. R.-P.* 77340); s. a. Bd. II, Abt. 1, S. 335.

2. *Persulfate der alkalischen Erden.* — Entstehen durch doppelte Umsetzung aus Ammoniumpersulfat. Marshall.

3. *Persulfate der Schwermetalle.* — Werden durch geeignete doppelte Umsetzung aus dem nach 2. gewonnenen Baryumsalz dargestellt. Marshall.

B. *Eigenschaften.* 1. *Der festen Salze.* — Die Perschwefelsäure ist zweibasisch (vgl. S. 565) und bildet Salze von der Zusammensetzung $R_2S_2O_8$, teils ohne Kristallwasser (Persulfate von NH_4, Na, K, Rb, Cs, Tl usw.), teils mit Kristallwasser, (Persulfate von Ba, Pb). — Es existiert auch ein den organischen Sulfosalzen analoges organisches Persulfat, das „Dinaphtopyrylsulfat", vgl. Fosse u. Bertrand (*Compt. rend.* **139**, (1904) 600; *C.-B.* **1904**, 2, 1508), — a) *Verhalten an der Luft.* — In ganz trockenem Zustande sind die Persulfate, besonders die wasserfreien, beständig. Das wasserhaltige Baryumsalz ist weniger beständig und wird leicht sauer, Marshall; Berthelot (*Compt. rend.* **114**, (1892) 875; *C.-B.* **1892**, 1, 173); verwandelt sich unter Sauerstoffentwicklung in einigen Wochen in $BaSO_4$ und Caro'sche Säure, die weiter in H_2SO_4 und H_2O_2 zerfällt. Baeyer u. Villiger (*Ber.* **34**, (1901) 856). — An feuchter Luft zersetzt sich $K_2S_2O_8$ in K_2SO_4, H_2SO_4 und aktiven Sauerstoff; ebenso durch Alkohol. Vitali (*Boll. Chim. Farm.* **42**, (1903) 273; *C.-B.* **1903**, 2, 312). Vgl. Bd. II, 1, S. 59. — Das Zinksalz zerfließt an feuchter Luft. Vgl. Bd. IV, 1, S. 43. — Die Zersetzung der Persulfate ist exothermisch; vollzieht sich daher von selbst. Die Zers. des Baryumsalzes ist die schnellste; sie wird durch Erwärmung beschleunigt. Berthelot (*Compt. rend.* **114**, (1892) 880; *C.-B.* **1892**, 1, 773). — Die Umwandlung gemäß der Gleichung $K_2S_2O_8 = K_2SO_4 + SO_3 + O$ entspricht vollkommen der unimolekularen Formel von Guldberg u. Waage, ohne daß die Entwicklung von Sauerstoff oder die sekundäre Reaktion von SO_3 und H_2O den Gang dieser Umwandlung beeinflussen; K = 0.00368. Tarugi (*Gazz. chim.* (*ital.*) **32**, II, (1902) 383; *C.-B.* **1903**, 1, 616). — b) *Verhalten beim Erhitzen.* — Beim Erhitzen tritt Zerfall ein unter Entwicklung von SO_3 und O und Zurücklassung von Sulfat nach: $K_2S_2O_8 = K_2SO_4 + SO_3 + O$. Marshall; Loewenherz; Berthelot, — c) *Löslichkeit in Wasser.* — Kein Salz der $H_2S_2O_8$ ist in W. unlöslich. $K_2S_2O_8$ ist wenig lösl., alle übrigen Salze sind leicht lösl. Marshall; Elbs (*Z. angew. Chem.* **1897**, 195; *C.-B.* **1897**, 1, 790). In der Reihe Rb, Cs, Tl ist das Rubidium-

salz ähnlich dem Kaliumsalz noch wenig lösl.; dann nimmt die Löslichkeit mit steigendem Atomgewichte stark zu. FORSTER u. SMITH (*J. Americ. Chem. Soc.* **21**, (1899) 934; *J. B.* **1899**, 438). — d) *Verhalten gegen Schwefelsäure.* — Beim Lösen in verd. H_2SO_4 bildet sich zuerst freie $H_2S_2O_8$, die sich jedoch in der Kälte langsam, in der Hitze rasch in freie H_2SO_4 und Sauerstoff, der zum großen Teil als Ozon entweicht, zersetzt. Bei der Behandlung mit konz. H_2SO_4 bei 0° entsteht Sulfomonopersäure, die allmählich weiter zu H_2SO_4 und H_2O_2 hydrolysiert wird (vgl. S. 567 und 568). BAEYER u. VILLIGER. — Nach BACH (*Ber.* **34**, (1901) 1520; *C.-B.* **1901**, 2, 88) wirken konz. und wasserfreie H_2SO_4 derart auf Persulfat ein, daß etwa $^5/_8$ des vorhandenen aktiven Sauerstoffs in eine höhere Persäure, $^3/_8$ in eine einfache Persäure verwandelt werden (vgl. S. 570).

2. *Der wässrigen Lösung.* a) *Allgemeines.* — Die Lsgg. von nicht völlig reinem Persulfat zeigen eine blauviolette Fluoreszenz. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **42**, (1903) 273; *C.-B.* **1903**, 2, 312). — Sämtliche Persulfate zerfallen in wss. Lsg. in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch in Sulfat, freie H_2SO_4 und Sauerstoff, der zum großen Teil als Ozon entweicht: $K_2S_2O_8 + H_2O = 2KHSO_4 + O$; $BaS_2O_8 + H_2O = BaSO_4 + H_2SO_4 + O$.

b) *Verhalten gegen Wasserstoffperoxyd.* — $K_2S_2O_8$ wird durch H_2O_2 in das leicht zersetzliche Salz der CARO'schen Säure verwandelt, das unter dem Einfluß von kolloidalem Platin unter Sauerstoffentwicklung wieder in $K_2S_2O_8$ übergeht. KASTLE u. LOEWENHART (*Am. Chem. J.* **29**, (1903) 563). — Kalium- und Ammoniumpersulfat befördern die Zersetzung des H_2O_2 durch kolloidales Platin in neutraler und schwefelsaurer Lsg., sie selbst werden aber durch kolloidales Platin nicht zersetzt. PRICE (*Ber.* **35**, (1902) 291); PRICE u. DENNING (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 89; *C.-B.* **1904**, 1, 426).

c) *Oxydierende Wirkung.* — Die Persulfate sind ebenso wie die freie Perschwefelsäure starke Oxydationsmittel. — In schwefelsaurer Lsg. haben sich die Persulfate als energische Depolarisatoren erwiesen und können z. B. vorteilhaft im Bunsenelement die HNO_3 ersetzen. PETERS (*D. R.-P.* 96434, (1898); *J. B.* **1898**, 172). — α) *Verhalten gegen Metallsalze.* — Bei Einw. auf Metallsalzlösungen tritt Zersetzung in H_2SO_4, Sulfat und Sauerstoff ein. Bei Metallchloriden, z. B. bei Einwirkung von $H_2S_2O_8$ auf $BaCl_2$ in der Wärme, wird durch die entstandene H_2SO_4 HCl gebildet, die mit dem nascierenden O Chlor entwickelt. VITALI. Analog wird aus Bromiden Br, aus Jodiden J frei gemacht (vgl. S. 561). Die Oxydation von HJ wird durch Zusatz von Fe und Cu katalytisch beschleunigt. FEDERLIN (*Z. physik. Chem.* **41**, (1902) 565; *C.-B.* **1902**, 2, 925). — Alkalichloride, -bromide und -jodide werden bei Ggw. von $AgNO_3$ durch Persulfat in salpetersaurer Lsg. in Chlorate, Bromate und Jodate verwandelt, DITTRICH u. BOLLENBACH (*Ber.* **38**, (1905) 747). — Bei Baryum- und Strontiumsalzen fällt das Sulfat als solches unter Sauerstoffentwicklung aus, während Metalle, die ein Peroxyd zu bilden vermögen, wie Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Bleisalze, bei Ggw. von Alkalien zu schwarzen Peroxyden oxydiert werden nach: $Mn(OH)_2 + K_2S_2O_8 + H_2O = 2KHSO_4 + H_2MnO_3$. MARSHALL (*Chem. N.* **83**, (1901) 76; *C.-B.* **1901**, 1, 705); DAKIN (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 848; *C.-B.* **1902**, 2, 477); VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **42** (1903) 273; *C.-B.* **1903**, 2, 312). — Mit $AgNO_3$ wird gleichfalls Superoxyd gebildet: $2AgNO_3 + K_2S_2O_8 + 2H_2O = 2KHSO_4 + 2HNO_3 + Ag_2O_2$. MARSHALL (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 396; *C.-B.* **1897**, 2, 173). — Nach TARUGI (*Gazz. chim.* (*ital.*) **32**, II, (1902), 383, *C.-B.* **1903**, 1, 616) entsteht unter intensivem Geruch und Entwicklung von HNO_2 das schwarze, unl. Silbersalz der CARO'schen Säure nach: $2AgNO_3 + K_2S_2O_8 + H_2O = Ag_2SO_5 + K_2SO_5 + HNO_2 + HNO_3$.

Auf Zusatz von NH_3 wird N in Freiheit gesetzt. — $H_2S_2O_8$ scheint auf $AgNO_3$ reduzierend zu wirken. NAMIAS (*L'Orosi* **23**, (1900) 218; *C.-B.* **1900**, 2, 806). — Chromsalze werden in alkalischer Lsg. zu Chromaten oxydiert. DAKIN. — Ferrosalze werden zu Ferrisalzen oxydiert. — Cerosalze gehen beim Erhitzen mit Persulfaten in gelbe Ceriverbindungen über, die (Unterschied von H_2O_2) durch überschüssiges Persulfat bei Anwesenheit von H_2SO_4 nicht wieder entfärbt werden. v. KNORRE (*Z. angew. Chem.* **10**, (1897) 719; *C.-B.* **1898**, 1, 142). Weitere Unterschiede von H_2O_2 vgl. S. 566. — H_3PO_3 wird nur langsam oxydiert; bei Zusatz von HJ wird die Oxydation katalytisch beschleunigt. FEDERLIN (*Z. physik. Chem.* **41**, (1902) 565; *C.-B.* **1902**, 2, 925). — KCN wird bei Ggw. von überschüssigem NH_3 zu KCNO oxydiert. TARUGI (*Gazz. chim.* (*ital.*) **32**, II, (1902) 383; *C.-B.* **1903**, 1, 616). Die Cyangruppe komplexer Eisenverbindungen und ähnlicher Substanzen wird beim Kochen mit Persulfaten in schwach saurer Lsg. zerstört. DITTRICH u. HASSEL (*Ber.* **36**, (1903) 1929; *C.-B.* **1903**, 2, 220). Vgl. VITALI. — Thiosulfate werden zersetzt unter B. von Tetrathionaten. MARSHALL. Ueber die Anwendung der Persulfate in der Gewichtsanalyse: S. 567 unter VIII. — *β) Verhalten gegen Metalle.* — Zn, Al, Cd, Mg, Co, Cu werden von neutralen Persulfatlösungen gelöst unter B. von Sulfaten; Ag löst sich zunächst zu Sulfat, das dann mit überschüssigem Persulfat Ag_2O_2 bildet; Fe wird unter Abscheidung des darin enthaltenen Kohlenstoffs gelöst; Au und Pt werden nicht angegriffen. MARSHALL (*J. Soc. Chem. Jnd.* **16**, (1897) 396; *C.-B.* **1897**, 2, 173). Auch von kolloidalem Pt werden weder die Persulfate noch die freie Säure zersetzt. PRICE (*Ber.* **35**, (1902) 291). — Ammoniakalische Lösungen von Persulfaten lösen außer Fe, Zn, Ag besonders rasch Cu, das in saurer und neutraler Lösung nicht reagiert. NAMIAS (*L'Orosi* **23**, (1900) 218; *C.-B.* **1900**, 2, 806). — Hg wird besonders heftig von $(NH_4)_2S_2O_8$ (vgl. dieses) angegriffen. TARUGI. — *γ) Verhalten gegen Hydrazin.* — Das aus seinen Salzen durch konz. KOH freigemachte Hydrazin reagiert lebhaft mit den Persulfaten nach: $2K_2S_2O_8 + N_2H_4,H_2SO_4 + 6KOH = 5K_2SO_4 + 2N + 6H_2O$. PANNAIN (*Gazz. chim.* (*ital.*) **34**, I, (1904) 500; *C.-B.* **1904**, 2, 563). — *δ) Verhalten gegen organische Körper.* — Werden gleichfalls durch Persulfate oxydiert. Vgl. DITTRICH (*Ber.* **36**, (1903) 3385). Alkohol geht in Aldehyd über. MARSHALL. — Mit Anilinsulfat bildet sich in saurer Lsg. Emeraldin (Anilinschwarz), in alkalischer Lsg. entstehen die durch $KMnO_4$ hervorgebrachten Oxydationsprodukte (Azobenzol, Phenylchinondiimid, Isonitril); in neutraler und neutral gehaltener Lsg. aber wird zum Unterschied von anderen Oxydationsmitteln ein kristallinischer, orangebrauner Nd. gefällt, der sich in HCl mit gelber Farbe löst, die beim Erhitzen in Violett übergeht. CARO (*Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 845); BAD. ANILIN- UND SODAFABRIK (*D. R.-P.* 110249; Zus. zu *D. R.-P.* 105857 (1898)). — Bei der Einw. auf Anilinchlorhydrat entsteht auch in der Kälte ein tief grün gefärbter, schwefelhaltiger Nd., unlösl. in W. und A.; derselbe färbt sich bei der Behandlung mit NaOH oder Na_2CO_3 tief blau, wahrscheinlich unter B. eines Natriumderivates, bleibt dabei aber unlöslich. NAMIAS. — Auch mit verschiedenen Alkaloiden und anderen organischen Körpern entstehen Farbenreaktionen, die sämtlich auf die oxydierende Wirkung der Persulfate zurückzuführen sind. Diese Färbungen treten teilweise schon direkt bei gegenseitiger Einw. auf, besonders charakteristisch aber bei gelindem Erwärmen des in konz. H_2SO_4 gelösten Alkaloids nach Zusatz von Persulfat. Manche Alkaloide werden als Persulfat gefällt, andere nicht. Besonders charakteristisch ist das Strychninsalz $H_2S_2O_8, (C_{21}H_{22}O_2N_2)_2, H_2O$ (vgl. unter VII, S. 566). VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **42**, (1903) 273 u. 321; *C.-B.* **1903**, 2, 312). — Verbindungen mit geschlossener Kette werden nach: R—H +

$2H + (NH_4)_2S_2O_8 = (NH_4)_2SO_4 + H_2O + R.HSO_3$ in schwefelhaltige Körper übergeführt; so z. B. das Hydrochinon unter Oxydation in ein Sulfonderivat des Chinons. Diamidophenol, p-Phenylendiamin, p-Amidophenol geben charakteristische Farbenreaktionen. Namias. — α-Naphtol liefert in alkalischer Lösung dunkelviolette, β-Naphtol gelbliche Färbung. Harnsäure wird in Alantursäure und Harnstoff übergeführt; aus Bilirubin entsteht Biliverdin; Albuminoide werden zersetzt; aus Hämatin wird $Fe(OH)_3$ abgeschieden. Hugouneng (s. bei Moreau, *Bull. des Sc. pharmacolog.; Ap. Ztg.* **16**, (1901) 383; *C.-B.* **1901**, 2, 56). — Ueber Oxydation des Aloins mit $K_2S_2O_8$ und Caro'scher Säure vgl. Seel (*Ber.* **33**, (1900) 3212).

V. *Physiologische Wirkung der Persulfate.* — Sie wirken in therapeutischer Beziehung günstig auf den Stoffwechsel ein, regen den Appetit an und heben die Kräfte des Kranken, ähnlich wie Arsenite und Vanadate, sind aber weniger toxisch; werden auch als Antiseptika empfohlen. Moreau (*Ap.-Ztg.* **16**, (1901) 383; *C.-B.* **1901**, 2, 56). — Die antiseptische Wirkung ist nur gering, in etwas größerer Dose wirken sie giftig. So zeigte in einer Harnprobe $K_2S_2O_8$ eine antiseptische Wirkung gegen den Harnstoffbazillus, aber nicht gegen Schimmelpilze; diese Wirkung beruht wahrscheinlich auf der aus dem Persulfat bei Ggw. von W. frei werdenden H_2SO_4. Vitali (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 5; *C.-B.* **1904**, 1, 749). — Gegen Fäulnisbakterien ist die antiseptische Wirkung gleichfalls nur gering. Boriani. — In größerer Dose können Persulfate tödlich wirken. Novi u. Bellei. — Das einmal in den tierischen Kreislauf gelangte Persulfat zersetzt sich und läßt sich weder im Blut, noch in den Eingeweiden, noch im Harn nachweisen. Man muß daher in Vergiftungsfällen das Ausgebrochene untersuchen. (Erbrechen tritt bei Vergiftung durch Persulfate scheinbar immer ein.) Vitali. — Die in den verschiedenen Verarbeitungsprodukten des lebenden Organismus nachgewiesenen Persäuren haben die Fähigkeit, metallisches Quecksilber und Calomel aufzulösen. Tarugi (*Gazz. chim.* (*ital.*) **32**, II, (1902) 383; *C.-B.* **1903**, 1, 616). — Lösungen von $Na_2S_2O_8$ oder $(NH_4)_2S_2O_8$ wirken als vortreffliches Gegenmittel bei Strychninvergiftungen. Bifalini (*Arch. di Farmacologia sperim. e science affini*, 2); Vitali. — Persulfate üben auch auf das Chlorophyll der Pflanzen schon in 0.01 %iger Lsg. schädigende Giftwirkung aus. Sawa (*Bull. Coll. Agric. Tokio* **4**, (1902) 415; *C-B.* **1902**, 2, 386).

VI. *Formel und Konstitution.* — Die Perschwefelsäure entspricht der Formel $H_2S_2O_8$. — Marshall (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 771; *J. B.* **1891**, 413) leitete aus dem Leitungsvermögen des Kaliumsalzes die einfache Formel HSO_4 ab. Auch Walker (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 771) schloß aus der Zunahme der Leitfähigkeit des Kaliumsalzes ($\Delta = 15.5$), daß die Perschwefelsäure einbasisch sei und der Formel HSO_4 entspreche. — Loewenherz (*Chem. Ztg.* **1892**, 838) berechnete den van t'Hoff'schen Faktor i, d. i. das Verhältnis der unzersetzten Moleküle plus Ionen zur ursprünglichen Molekülanzahl, für das Kaliumsalz und fand für die Konzentration 1 g Salz, gelöst in 100 g Wasser, bei Annahme der Formel $K_2S_2O_8$ und einer Ionenanzahl n = 3 (K, K und S_2O_8): i = 2.30 (aus der molekularen Leitfähigkeit) und = 2.60 (aus der Gefrierpunktserniedrigung); bei Annahme der Formel KSO_4 und einer Ionenanzahl n = 2 (K und SO_4): i = 1.65 (aus der molekularen Leitfähigkeit) und = 1.30 (aus der Gefrierpunktserniedrigung). Im ersten Falle beträgt die Abweichung der beiden für i gefundenen Werte voneinander nur 11 ½ %, im zweiten Falle aber 27 %, also ist die im ersten Falle angenommene Formel $K_2S_2O_8$ die richtige. Bei Anwendung der Konzentration 1.5 g Salz, gelöst in 100 g W., ergab die Abweichung der beiden i-Werte für $K_2S_2O_8$ 7 %, für KSO_4 aber 36 %. Hiernach ist im höchsten Grade wahrscheinlich, daß die Perschwefelsäure und ihre Salze die Zusammensetzung $H_2S_2O_8$, bzw. $R_2S_2O_8$ haben. — Vgl. auch Berthelot (*Compt. rend.* **114**, (1892) 876). — Auch aus der Messung der Molekulardepression des Glaubersalzes, die bei Zusatz von Natriumsalzen, unter anderem $Na_2S_2O_8$, denselben Wert wie bei Zusatz von Nichtelektrolyten zeigte, geht die Formel $Na_2S_2O_8$ hervor. Loewenherz (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 70; *C.-B.* **1895**, 2, 987) — Ebenso schlossen Bredig (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 230; *C.-B.* **1893**, 2, 908) aus der Aenderung der molekularen Leitfähigkeit der Persulfate mit der Verdünnung und Moeller (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 555) aus der Gefrierpunktserniedrigung und der Zunahme der Leitfähigkeit ($\Delta = 23.88$) des Kaliumsalzes auf die Formel $K_2S_2O_8$, bzw. $H_2S_2O_8$. — Marshall nahm später (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 396; *C.-B.* **1897**, 2, 173) gleichfalls die verdoppelte Formel an.

Die Konstitution entspricht dem Typus des H_2O_2. Traube (*Ber.* **25**, (1892) 95). Dementsprechend nehmen Melikoff u. Pissarjewski die Konstitution

$$\begin{matrix} RO \\ O \end{matrix}\!\!>\!S-O-O-S\!<\!\!\begin{matrix} OR \\ O \end{matrix}$$

an. — Nach früheren Angaben Berthelot's (*Compt. rend.* **112**, (1891) 1481) und Marshall's

(*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 771; *J. B.* **1891**, 413), die noch auf der Annahme der Formel HSO_4 basieren, ist die Konstitution analog derjenigen von $HMnO_4$ und $HClO_4$.

VII. *Analytisches.* A. *Nachweis.* 1. *Mit Anilinsulfat.* — In neutraler und neutral gehaltener Lsg. entsteht mit einer 2 %igen Anilinsulfatlösung ein kristallinischer, orangebrauner Nd., welcher sich in HCl mit gelber Farbe löst, die beim Erhitzen in Violett übergeht. Caro (*Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 845; Bad. Anilin- u. Sodafabrik (*D. R.-P.* 110249, Zus. zu *D. R.-P.* 105857 (1898)). — 2. *Mit Strychninnitrat.* — Es fällt das charakteristische Strychninsalz $H_2S_2O_8,(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2,H_2O$ aus, u. Mk. Nädelchen, swl. in W. (100 ccm lösen bei 17° etwa 0.04 g des wasserfreien Salzes), l. in konz. HNO_3 und HCl., wl. in verd. H_2SO_4; entsteht beim Reiben der Flüssigkeiten auch bis zu einer Verdünnung von $^1/_{100000}$ als Trübung. Vitali (*Boll. Chim. Farm.* **42**, (1903) 273 und 321; *C.-B.* **1903**, 2, 312). — 3. *Mit Guajaktinktur.* — Es tritt Blaufärbung ein. Vitali. — 4. *Mit Bleisalzen.* — Neutrales Bleiacetat gibt in neutraler Lsg. einen Nd. In dem Filtrat tritt beim Erhitzen nochmals Fällung ein, schließlich färbt es sich gelb. Basisches Bleiacetat erzeugt einen sich bei Behandlung mit Essigsäure und Guajakharztinktur blau färbenden Nd. — 5. *$BaCl_2$* im Ueberschuß bildet einen Niederschlag, dessen Filtrat sich beim Erhitzen von neuem trübt. Vitali. — 6. *Mit Schwefelwasserstoff.* — H_2S-Lsg. gibt beim Erhitzen mit Persulfaten eine Trübung. Vitali. — 7. *Unterschied von H_2O_2.* — Zeigt in vielen Fällen, speziell in der Oxydation von Mn-, Co-, Ni- und Pb-Salzen auf Zusatz von Alkalien zu schwarzen Peroxyden dieselben Rkk. wie H_2O_2; unterscheidet sich aber wesentlich von diesem dadurch, daß $KMnO_4$ nicht entfärbt wird, mit TiO_2 in schwefelsaurer Lsg. keine Gelbfärbung, mit CrO_3 auf Zusatz von H_2SO_4 und Aether keine Blaufärbung entsteht (vgl. indes Vitali. S. 561), und daß die aus Cerosalzen entstehenden gelben Cerisalze durch einen Ueberschuß an Persulfat bei Anwesenheit von H_2SO_4 nicht entfärbt werden. — Vgl. auch unter Eigenschaften der freien Säure (S. 561) und der wäßrigen Persulfatlösung (S. 563).

B. *Bestimmung.* 1. *Gravimetrisch.* a) *Als $BaSO_4$.* — Man reduziert die Persulfate mit SO_2 zu H_2SO_4 ($H_2S_2O_8 + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4$) und fällt dann mit $BaCl_2$. $^2/_3$ des erhaltenen $BaSO_4$ entsprechen dem Schwefel und nur $^1/_3$ dem aktiven Sauerstoff des Persulfats. Anzuwenden auf Persulfate organischer Basen (Chinolin, Chinaldin, Akridin, Chinin etc.), während bei anorganischen Persulfaten der wirksame Sauerstoff meist nach 2, c bestimmt wird. Wolff u. Wolffenstein (*Ber.* 37, (1904) 3213; *C.-B.* **1904**, 2, 1166). — b) *Mit Strychninnitrat.* — Man läßt die Persulfatlösung 24 Stunden mit Strychninnitrat stehen und trocknet den mit möglichst wenig W. ausgewaschenen Niederschlag (s. A, 2) bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. 1 Mol. des wasserfreien Strychninpersulfates $H_2S_2O_8,(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2$ entspricht einem Mol. der Säure oder des Persulfates. Die Zahlen werden noch genauer, wenn man die unter A, 2 angegebene Löslichkeit des Strychninpersulfats in W. berücksichtigt. Vitali.

2. *Volumetrisch.* a) *Acidimetrisch.* — α) Man kocht eine gewogene Menge Persulfat mit überschüssiger titrierter Na_2CO_3-Lsg. bis keine Spur Persulfat z. B. durch Strychninnitrat (vgl. A, 2) oder Guajaktinktur (vgl. A, 3) mehr angezeigt wird, dampft zur Trockne ein, glüht den Rückstand und titriert denselben in wss. Lsg. mittels einer titrierten Säure bei Ggw. von Methylorange zurück: $K_2S_2O_8 + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O$; $H_2SO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$. Vitali. — β) Die Persulfatlösung wird durch 20 Minuten langes Kochen mit W. zersetzt, und die abgespaltene H_2SO_4 in Ggw. von Phenolphtalein titriert. Tarugi (*Gazz. chim.* (*ital.*) **32**, II, (1902) 383; *C.-B.* **1903**, 1. 616). — Man muß mindestens 25 Minuten kochen; durch einen Zusatz von Methylalkohol kann die Kochdauer wesentlich abgekürzt werden. Marie u. Bunet (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 930; *C.-B.* **1903**, 2, 1144). —

b) *Jodometrisch.* α) *Mit Kaliumjodid.* — 2 bis 3 g der Probe werden in 100 ccm W. gelöst; 10 ccm davon werden mit 0.25 bis 0.5 g KJ zehn Minuten in einer Glasstöpselflasche auf 60 bis 80° erwärmt; das abgeschiedene Jod wird mit $^1/_{10}$ n. Thiosulfatlösung titriert: $(NH_4)_2S_2O_8 + 2KJ = (NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + 2J$. Mondolfo (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 699; *C.-B.* **1899**, 2, 630). — Man läßt die Persulfatlösung 10 bis 12 Stunden mit KJ-Lösung in der Kälte stehen. Namias (*L'Orosi* **23**, (1900) 218; *C.-B.* **1900**, 2, 806). — Bei beiden Methoden ist die Zersetzung des KJ durch das Persulfat nicht vollständig. Peters u. Moody (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [4] **12**, (1901) 367; *C.-B.* **1901**, 2, 1267). — Die Methode von Mondolfo ist ungenau. Tarugi. — Vgl. auch Moreau (*Bull. des Sc. pharmacolog.*; *Ap.-Ztg.* **16**, (1901) 383; *C.-B.* **1901**, 2, 56). — β) *Mit arseniger Säure.* — Etwa 0.3 g Persulfat werden mit 50 ccm $^1/_{10}$ n. As_2O_3-Lsg. zum Kochen erhitzt, nach dem Erkalten mit H_2SO_4 angesäuert und mit $NaHCO_3$ stark übersättigt; die überschüssige As_2O_3 wird mit Jodlösung zurücktitriert: $2(NH_4)_2S_2O_8 + As_2O_3 + 2H_2O = As_2O_5 + 4NH_4HSO_4$. Grützner (*Arch. Pharm.* **237**, (1899) 705; *C.-B.* **1900**, 1, 435). — Unbefriedigende Resultate, da die zur Verwendung kommenden Reagentien schon an und für sich etwas Jod-Lsg. verbrauchen (0.06 bis 0.19 ccm); bei Berücksichtigung dieser Mengen sind die Resultate gut. Peters u. Moody (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [4] **12**, (1901) 367; *C.-B.* **1901**, 2, 1267). — Die Methode

von GRÜTZNER ist unzuverlässig. TARUGI (*Gazz. chim.* (*ital.*) **32**, II, (1902) 383; *C.-B.* **1903**, 1, 616); vgl. auch MOREAU. — Ueber die Arsenitjodidmethode vgl. PETERS u. MOODY. — c) *Mit Ferrosulfat und Kaliumpermanganat.* — Man versetzt mit überschüssiger $FeSO_4$-Lsg. und titriert den Ueberschuß mit $KMnO_4$ zurück: $H_2S_2O_8 + 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$. — Diese Methode gibt zu niedrige Resultate, wenn der Ueberschuß an $FeSO_4$ zu klein oder die Temp. zu niedrig ist. Bei 60 bis 80° verläuft die Reduktion des Persulfates augenblicklich. LE BLANC u. ECKHARDT (*Z. Elektrochem.* **5**, (1898—1899) 355; *C.-B.* **1899**, 1, 637). — PETERS u. MOODY erhielten nach der Methode von LE BLANC u. ECKHARDT gute Resultate; nach TARUGI ist dieselbe unzuverlässig. —

3. *Gasvolumetrisch.* — Das Persulfat wird mit Hydrazinsalz und Kaliumhydroxyd zersetzt und der entwickelte Stickstoff im LUNGE'schen Azotometer gemessen: $2K_2S_2O_8 + N_2H_4H_2SO_4 + 6KOH = 5K_2SO_4 + 2N + 6H_2O$. PANNAIN (*Gazz. chim.* (*ital.*) **34**, I, (1904) 500; *C.-B.* **1904**, 2, 563).

VIII. *Anwendung.* — Die Persulfate finden wegen ihrer oxydierenden und bleichenden Eigenschaften Anwendung in der Weberei, Färberei etc. Vgl. NAMIAS (*L'Orosi* **23**, (1900) 218; *C.-B.* **1900**, 2, 806). — Anwendung von Persulfaten zur Entfernung des Fixiernatrons aus Photographieen, CHEM. FABRIK AUF AKTIEN VORM. E. SCHERING (*D. R.-P.* 79009; *J. B.* **1895**, 3 7). — Verwendung der Persulfate als Depolarisatoren in galvanischen Elementen, PETERS (*D. R.-P.* 96434; *J. B.* **1898**, 172). — Anwendung in der quantitativen Analyse vgl. MARSHALL (*Proc. Roy. Soc.* (*Edinbourgh*) **22**, 388; *J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 396; *J. prakt. Chem.* [2] **59**, (1899) I, 771; *C.-B.* **1891**, 2, 840); ELBS (*C.-B*, **1894**, 2, 407; *Z. angew. Chem.* **10**, (1897) 195); NAMIAS (*L'Orosi* **23**, (1900) 218; *C.-B.* **1900**, 2, 806); DITTRICH (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 196; *C.-B.* **1903**, 1, 853); DITTRICH u. HASSEL (*Ber.* **35**, (1902) 3266; **36**, (1903) 284 u. 1423. DITTRICH u. BOLLENBACH (*Ber.* **38**, (1905) 751; DITTRICH u. REISE (*Ber.* **38**, (1905) 1829); v. KNORRE (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 53, *C.-B.* **1903**, 1, 537).

L. Sulfomonopersäure. H_2SO_5.

CARO. *Z. angew. Chem.* **10**, (1898) 845.

BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK. *D. R.-P.* 105857 (1898) und *Zus.-Pat.* 110249; *J. B.* **1899**, 436; *C.-B.* **1900**, 2, 228.

BAEYER u. VILLIGER. *Ber.* **33**, (1900) 124, 2488; *C.-B.* **1900**, 2, 940; *Ber.* **34**, (1901) 853; *C.-B.* **1901**, 1, 1138.

CARO'sche *Säure, Oxyschwefelsäure.*

I. *Geschichte.* — TRAUBE (*Ber.* **22**, (1889) 1518; **24**, (1891) 1764; **25**, (1892) 95) fand in der durch Elektrolyse verd. H_2SO_4 entstehenden Substanz, die aus KJ augenblicklich J ausscheidet, das Verhältnis von H_2SO_4 zu aktivem Sauerstoff wie 1 : 1 und leitete daraus die Formel SO_4 (Sulfurylholoxyd, vgl. S. 557 u. 570) ab, wiederrief aber später (*Ber.* **26**, (1893) 1481) seine Angaben. Vgl. hierüber bei Elektrolyse verd. H_2SO_4, S. 534. CARO erkannte die energisch auf KJ wirkende Substanz als ein besonderes chemisches Individuum und zeigte, daß sie sowohl bei der Einw. konz. H_2SO_4 auf Persulfate als auch beim Stehen von elektrolysierter, mäßig konz. H_2SO_4 durch Umwandlung der ursprünglich gebildeten $H_2S_2O_8$ gebildet wird. BAEYER u. VILLIGER.

II. *Bildung und Darstellung.* 1. *Aus Persulfaten.* — Eine Lsg. der Sulfomonopersäure wird erhalten, wenn man Persulfate in der Kälte mit konz. H_2SO_4 behandelt und dann die Lsg. verdünnt. Die Geschwindigkeit der Umwandlung der zunächst freigemachten Perschwefelsäure hängt hauptsächlich von der Konzentration, aber auch von der Menge und von der Zeitdauer der Einw. ab. Bei Anwendung konz. H_2SO_4 wird die $H_2S_2O_8$ in wenigen Minuten umgewandelt, verd. H_2SO_4 wirkt langsamer. Auch konz. HNO_3 läßt sich benutzen. CARO (*Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 845); BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK (*D. R.-P.* 105857 (1898) und *Zus.-P.* 110249; *J. B.* **1899**, 436; *C.-B.* **1900**, 2, 228). Perschwefelsäure geht, wenn sie einige Tage mit ca. 40 %iger H_2SO_4 in Berührung ist, in Sulfomonopersäure über (vgl. unter 2). BAEYER u. VILLIGER (*Ber.* **34**, (1901) 853). Die Bildungsgeschwindigkeit beim Verdünnen und Stehenlassen einer Lösung von $H_2S_2O_8$ entspricht einer Reaktion erster Ordnung; die Konstanten nehmen mit abnehmender Säurekonzentration stark ab; ein Zusatz von K_2SO_4 ver-

zögert die Reaktion. MUGDAN (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 719 und 980; *C.-B.* **1903**, 2, 787 und **1904**, 1, 143). — Das Mercuroammoniumsalz der Sulfomonopersäure entsteht durch Einwirkung von W. auf $NH_4HgS_2O_8,2NH_3$. TARUGI (*Gazz. chim. (ital.)* **33**, I, (1903) 127; *C.-B.* **1903**, 1, 1116). — 2. *Durch Elektrolyse konzentrierter H_2SO_4.* CARO; BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK. — Elektrolysiert man mäßig konz. H_2SO_4 (D. etwa 1.4), so wird das primäre Prod. der Elektrolyse, die Perschwefelsäure, durch Berührung mit der mäßig konz. H_2SO_4 zu Sulfomonopersäure hydrolysiert:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup O-O \diagdown \\ \diagdown OH \quad HO \diagup\end{matrix}SO_2 + H_2O = SO_2\begin{matrix}\diagup O-OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix}.$$

Ist die Säure konzentrierter, so geht die Umwandlung in Sulfomonopersäure schon während der Elektrolyse vor sich, und ebenso findet die weitere Spaltung der letzteren in H_2SO_4 und H_2O_2 (vgl unten) in kurzer Zeit statt. Bei Anwendung einer verdünnteren, z. B. 20 %igen, Säure ist die B. der Persäuren nur eine geringe. BAEYER u. VILLIGER. Vgl. a. ELBS u. SCHÖNHERR (*Z. Elektrochem.* **1**, (1893/94) 417, 468; **2**, (1895) 245). - 3. *Aus H_2O_2 und konz. H_2SO_4.* — BAEYER u. VILLIGER (*Ber.* **33**, (1900) 124) stellen CARO's Reagenz dar durch Versetzen von 5 %igem H_2O_2 mit dem fünffachen Gewicht kalt gehaltener konz. H_2SO_4. Die dem Reagenz zugrunde liegende Säure nennen sie „CARO'sche Säure"; sie bildet sich nach: $H_2SO_4 + H_2O_2 = H_2SO_5 + H_2O$.

III. *Eigenschaften.* 1. *Allgemeines.* — Die Sulfomonopersäure ist nur in wäßriger, schwefelsaurer und phosphorsaurer Lsg. bekannt; die letzte entsteht durch Zusatz von Baryumphosphat zu der Lsg. in H_2SO_4. Bei der Neutralisation ihrer Lsg. mit K_2CO_3 bildet sich das Kaliumsalz, das aber im Gegensatz zu dem Kaliumpersulfat sll. ist. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK (*D. R.-P.* 105857 (1898); *J. B.* **1899**, 436; *C.-B.* **1900**, 2, 228). Das durch Behandeln pulverisierter Persulfate mit höchst konz. H_2SO_4 in der Kälte entstehende Prod. hat einen an Chlorkalk erinnernden Geruch und besitzt wesentlich andere Eigenschaften als die verd. Sulfomonopersäure (s. die folgenden Reaktionen).

2. *Beständigkeit der Lösung.* — Die wss. Lsg. hydrolysiert langsam unter B. von H_2O_2 nach: $SO_2\begin{matrix}\diagup O-OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O = SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O_2$. Der gleiche Zerfall findet in schwefelsaurer Lsg. statt, und zwar wird die Lsg. in konz. H_2SO_4 am raschesten zersetzt, während verdünntere H_2SO_4 die Säure langsamer umwandelt. Bei Ggw. von 8 %iger H_2SO_4 und ebenso in phosphorsaurer Lsg. ist H_2SO_5 ziemlich beständig. Sie zeigt in saurer Lsg. eine größere, in neutraler und alkalischer Lsg. eine geringere Beständigkeit als Perschwefelsäure. Durch $Ba(OH)_2$ tritt direkt Zerfall ein; dies ist nicht der Fall bei Zusatz von $Ba_3(PO_4)_2$. BAEYER u. VILLIGER.

3. *Verhalten gegen Anilin und Amine; gegen organische Körper.* — Die durch Zusatz konz. H_2SO_4 zu Persulfaten in der Kälte aus der zunächst entstehenden Perschwefelsäure sich bildende Sulfomonopersäure ist charakterisiert durch die Fähigkeit, die Amidogruppe primärer Monamine direkt zu der Nitroso- und weiter zu der Nitrogruppe zu oxydieren. Aus Anilin entsteht fast momentan Nitrobenzol. Die charakteristische Farbenreaktion der Perschwefelsäure in neutraler Lsg. mit Anilin (vgl. S. 566) wird durch Sulfomonopersäure n i c h t hervorgerufen; auch die Emeraldinreaktion (vgl. S. 564) bleibt aus. CARO; BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK. — Ueber Oxydation organischer Körper durch Sulfomonopersäure vgl. BAMBERGER u. Mitarbeiter (*Ber.* **32**, (1899) 1676; **33**, (1900) 534 und 1781; **34**, (1901)

2023; **35.** (1902) 1082); BAEYER u. VILLIGER (*Ber.* **32**, (1899) 3625; **33**, (1900) 124).

4. *Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren; gegen Kaliumjodid.* — Die aus Persulfaten und konz. H_2SO_4 entstehende konz. Sulfomonopersäure zersetzt konz. HCl und HBr, weniger energisch auch die gasförmigen Säuren unter Entw. von Cl und Br; HFl wird nicht angegriffen. WEDEKIND (*Ber.* **35**, (1902) 2267; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 712; *C.-B.* **1902**, 2, 247). — Verd. Sulfomonopersäure gibt mit KJ sofort Jodausscheidung, während Perschwefelsäure dies erst nach längerer Einw. und ein Gemisch von H_2O_2 und verd. H_2SO_4 überhaupt nicht tun.

5. *Verhalten gegen Platin und Katalysatoren.* — Bei Ggw. von kolloidalem Pt wird Sulfomonopersäure langsam zersetzt unter Entw. von Sauerstoff. PRICE (*Ber.* **35**, (1902) 292). — Verd. mit K_2CO_3 neutralisierte CARO'sche Säure liefert beim Erwärmen mit einem Katalysator Ozon. BAMBERGER (*Ber.* **33**, (1900) 1959).

6. *Verhalten gegen H_2O_2, TiO_2, CrO_3.* — Wasserstoffperoxyd wirkt in Ggw. von kolloidalem Pt reduzierend nach: $H_2SO_5 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O + 2O$ (vgl. auch unter Formel und Konstitution, S. 570) PRICE; PRICE u. FRIEND (*Proc. Chem. Soc.* **20**, (1904) 187; *C.-B.* **1905**, 1, 138). — Titansäure wird durch verd. Sulfomonopersäure nicht gefärbt. BAEYER u. VILLIGER, gibt aber mit der aus Persulfaten und konz. H_2SO_4 entstehenden konz. Sulfomonopersäure die für H_2O_2 charakteristische Gelbfärbung. BACH (*Ber.* **33**, (1900) 3111; **34**, (1901) 1520).

7. *Verhalten gegen Kaliumpermanganat.* — Verdünnte, reine Sulfomonopersäure wirkt in saurer Lsg. auf $KMnO_4$ nicht ein; die verschiedentlich (vgl. unten) beobachtete Sauerstoffentw. bei gegenseitiger Einw. ist nicht auf eine glatte chemische Rk., sondern auf einen katalytischen Zerfall der Sulfomonopersäure unter dem Einfluß von $MnSO_4$ zurückzuführen; dasselbe entsteht aus dem $KMnO_4$ durch das H_2O_2, welches infolge des langsamen Zerfalles der Sulfomonopersäure gebildet wird. Das Gemisch von $KMnO_4$ und verd. Sulfomonopersäure ist wohl das stärkste Oxydationsmittel, welches es gibt. BAEYER u. VILLIGER (*Ber.* **33**, (1900) 2488; *C.-B.* **1900**, 2, 940). — Unverdünnte Sulfomonopersäure, wie sie z. B. durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf $K_2S_2O_8$ entsteht, reduziert $KMnO_4$ in trockenem, pulverisiertem Zustande oder in konz. schwefelsaurer Lsg. energisch unter Sauerstoffentwicklung; die entwickelte Sauerstoffmenge übertrifft die nach dem Verhältnis $Mn_2O_7 : 5O$ berechnete um $^1/_3$. Da unverdünnte Sulfomonopersäure nicht durch $MnSO_4$ zersetzt wird, so kann der Sauerstoffüberschuß nur von der Zersetzung einer höheren Persäure (vgl. S. 570) herrühren. BACH (*Ber.* **33**, (1900) 3111; **34**, (1901) 1520). — Auch bei Zusatz von $KMnO_4$ zu der Flüssigkeit, die durch Mischen einer Lsg. von H_2O_2 und konz. H_2SO_4 entsteht (vgl. Darst., S. 568), wird mehr O entwickelt, als dem H_2O_2 entspricht. — BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* **1880**, 146) schloß aus der Gasentwicklung, die er in einem bei —12° dargestellten Gemische von $KMnO_4$, H_2O_2-Lsg. und verd. H_2SO_4 beobachtete, wenn dasselbe bei gewöhnlicher Temp. umgeschüttelt wurde, auf eine vorübergehende Bildung von H_2O_3, das sich bei gewöhnlicher Temp. unter Sauerstoffentwicklung zersetzt (vgl. d. Bd. S. 148). Den Ueberschuß an O führte BACH (*Ber.* **33**, (1900) 1513; *C.-B.* **1900**, 2, 14) auf die Anwesenheit von H_2O_4 zurück. — ARMSTRONG (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 134; *C.-B* **1900**, 2, 162) hält die Annahme BACH's für unbegründet; das Plus an O kann durch gebildete Perschwefelsäure entstehen. Nach RAMSAY (*Proc. Chem. Soc.* **17**, (1901) 197; *J. Chem. Soc.* **79**, (1901) 1224; *C.-B.* **1902**, 1, 13) wird bei Hinzufügung von H_2O_2 zu einer Mischung von H_2SO_4 und $KMnO_4$ die Gesamtmenge des Sauerstoffs entwickelt; bei Hinzufügung von $KMnO_4$ zu einer Mischung von H_2O_2 und H_2SO_4 findet dagegen nur eine teilweise Sauer-

stoffentwicklung statt, da weder $H_2S_2O_8$ noch Sulfomonopersäure durch $KMnO_4$ leicht angegriffen werden.

IV. *Formel und Konstitution; höhere Persäuren.* — BAEYER u. VILLIGER (*Ber.* **33**, (1900) 124; **34**, (1901) 853) fanden, daß die Sulfomonopersäure auf 1 At. aktiven Sauerstoff 1 At. Schwefel enthält:

	Berechnet	Gefunden
	$O : SO_3 = 1 : 1.161$	1 : 1.158; 1 : 1.154

Sie leiten daraus die Formel H_2SO_5 oder $S{\scriptstyle\begin{matrix}\nearrow O\\ = O\\ - O.OH\\ \searrow OH\end{matrix}}$ ab, entsprechend dem Verhältnis $H_2O_2 : SO_3$. Das Produkt ist dasselbe wie das von TRAUBE gefundene und als SO_4 (Sulfurylholoxyd, vgl. S. 534 u. 557) angesprochene. — Dagegen schließen LOWRY u. WEST (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 126; *J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 950; *C.-B.* **1900**, 2, 84) aus der Abhängigkeit des Verhältnisses H_2O_2: CARO'scher Säure von dem Wert des Verhältnisses Wasser: H_2SO_4 beim Gleichgewicht zwischen diesen vier Stoffen, daß die CARO'sche Säure die Formel $H_2O_2,4SO_3$ besitzt, und bezeichnen sie als „*Pertetraschwefelsäure*" $H_2S_4O_{14}$. Bei abnehmender Konzentration wird aus der Pertetraschwefelsäure auch eine kleine, aber wachsende Menge Perdischwefelsäure gebildet (vgl. unten). — PRICE (*Ber.* **35**, (1902) 292) bestätigte zunächst die Ansicht von BAEYER u. VILLIGER, indem er das Verhältnis des in Freiheit gesetzten Jods zum Zuwachs der Acidität bestimmte:

berechnet für H_2SO_5 = 2.59
gefunden „ „ = im Mittel 2.56.

Mit dem von BAEYER u. VILLIGER gefundenen Verhältnis O (aktiv) : SO_3 ist nach ARMSTRONG u. LOWRY (*Chem. N.* **85**, (1902) 193; *C.-B.* **1902**, **1**, 1191) aber auch die Formel $H_2S_2O_9$ vereinbar. Die Richtigkeit dieser Formel ergibt sich nach letzteren daraus, daß bei der Zersetzung der neutralen Lsg. des Calciumsalzes der CARO'schen Säure auf je 2 Atome aktiven Sauerstoff der Säure 1 Mol. freie H_2SO_4 auftritt, was nur möglich ist, wenn die Rk. nach: $CaS_2O_9 + H_2O = CaSO_4 + H_2SO_4 + 2O$ verläuft. — Auch das bei der Rk. mit KJ sich ergebende Verhältnis der angewandten Jodmenge zu der Abnahme des Säuretiters (vgl. oben) wie 2 : 1 kann ebensogut der Formel $H_2S_2O_9$ wie derjenigen H_2SO_5 entsprechen: $H_2SO_5 + 2KJ = K_2SO_4 + 2J + H_2O$; $H_2S_2O_9 + 4KJ = 2K_2SO_4 + 4J + H_2O$. MUGDAN (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 719 und 980; *C.-B.* **1903**, **2**, 787; **1904**, **1**, 143). — PRICE (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 107; **20**, (1904) 187; *C.-B.* **1903**, 1, 1116; **1905**, 1, 138) schloß sich der Ansicht von ARMSTRONG u. LOWRY an. — Die CAROsche Säure ist danach entweder zweibasisch und entspricht der Formel $H_2S_2O_9$ (= $2H_2SO_5$—H_2O) oder einbasisch, entsprechend der Formel H_2SO_5.

Nach BACH (*Ber.* **33**, (1900) 3111) besitzt die unverdünnte CARO'sche Säure drei mit einander verkettete vierwertige Sauerstoffatome oder einen Sauerstoff-Dreiring; sie ist also eine „*Trisulfotripersäure*" $(HO_3S.O.OH)_3$. Sie bildet sich durch partielle Hydrolyse der bei Zusatz von $KMnO_4$ zu dem Gemisch von $K_2S_2O_8$ und konz. H_2SO_4 zunächst gebildeten höheren Persäure $(HO_3S.O.O.SO_3H)_3$ (vgl. S. 569). Für die Existenz dieses Sauerstoff-Dreiringes sieht BACH eine Bestätigung in der Beobachtung BAMBERGERS (*Ber.* **33**, (1900) 1959), daß verd. und mit K_2CO_3 neutralisierte CARO'sche Säure beim Erwärmen mit einem Katalysator Ozon liefert (vgl. S. 569). — Nach ARMSTRONG u. ROBERTSON (*Proc. Roy. Soc.* **50**, (1892) 105) soll sich bei Ggw. sehr konz. H_2SO_4 zunächst Tetraperschwefelsäure $H_2O_2,4SO_3$ bilden; diese wird bei fortschreitender Verdünnung mit W. schrittweise gespalten in Triperschwefelsäure $H_2O_2,3SO_3$, Diperschwefelsäure $H_2O_2,2SO_3$ und zuletzt in Monoperschwefelsäure H_2O_2,SO_3. — ARMSTRONG u. LOWRY nehmen die Existenz folgender Säuren an: Pertetraschwefelsäure $H_2O_2,4SO_3$; Perdischwefelsäure H_2SO_5 und Peranhydroschwefelsäure $H_2S_2O_9$, welche identisch sein soll mit der CARO'schen Säure (vgl. oben). — BAEYER u. VILLIGER halten es für möglich, daß die Substanz, welche den schon von BERTHELOT beobachteten Geruch nach Chlorkalk verursacht, der sich immer beim Stehen einer die CARO'sche Säure enthaltenden Masse entwickelt, die Zusammensetzung S_2O_8, d. h. $O_2S{<}\begin{matrix}O-O\\ O-O\end{matrix}{>}SO_2$ besitzt. Vielleicht findet sich dieselbe Substanz in dem Prod. der Einw. der dunklen elektrischen Entladungen auf ein Gemisch von SO_2 und O.

V. *Analytisches.* 1. *Nachweis.* — Sulfomonopersäure unterscheidet sich von H_2O_2 und allen bekannten Oxydationsmitteln dadurch, daß sie imstande ist, die Amidogruppe primärer Amine zu der Nitroso-, und weiter zu der Nitrogruppe zu oxydieren (vgl. S. 568); von H_2O_2 speziell dadurch, daß sie in verdünnter wäßriger Lösung $KMnO_4$ nicht entfärbt und mit TiO_2 nicht die charakteristische Gelbfärbung gibt; von Perschwefelsäure wird sie durch ihr Verhalten gegen KJ in saurer Lösung unterschieden, aus welchem sie sofort Jod ausscheidet. — Näheres hierüber und über sonstige Reaktionen vgl. S. 568 u. 569.

2. *Bestimmung.* — Durch Titration mit angesäuerter KJ-Lsg. und Best. der H_2SO_4. Vgl. S. 570.

M. Thioschwefelsäure. $H_2S_2O_3$.

Gay-Lussac. *Ann. Chim.* **85**, 191.
Herschel. *Edinb. phil. J.* **1**, 8 und 396; 2, 154; *N. Tr.* **5**, 2, 308.
Kessler. *Pogg.* **74**, (1848) 274; Auszug *Ann.* **68**, (1848) 231; *Pharm. Centr.* **1848**, 545; *J. B.* **1847** u. **1848**, 375.
Debus. *Ann.* **244**, (1888) 79.
Hollemann. *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **14**, (1895) 71; *C.-B.* **1895**, 2, 279; *Z. physik. Chem.* **33**, (1900) 500; *C.-B.* **1900**, 2, 8.

Unterschweflige Säure; Dithionige Säure.

I. *Geschichte.* — Chaussier erhielt zuerst (1799) das Natriumthiosulfat bei der Darstellung von Soda durch Glühen von Na_2SO_4 mit Kohle. Vauquelin wies nach, daß dieses Salz eine „Verbindung von Na_2SO_4 mit S“ darstellt. Gay-Lussac (1813) nannte die dem Salze zugrunde liegende Säure „*acide hyposulfureux*“, da er sie für ein Derivat einer niedrigeren Oxydationsstufe des Schwefels als SO_2 ansah. — Wagner (*Dingl.* 225, (1877) 383) schlug den Namen „*Thioschwefelsäure*“ vor und wandte den Namen „*Unterschweflige Säure*“ auf die von Schützenberger entdeckte Hydroschweflige Säure an (vgl. diese, S. 431); auch wird durch diese Bezeichnung die Beziehung zu H_2SO_4 ausgedrückt. — Vgl. a. Bernthsen (*Ann.* **208**, (1881) 161).

Entsprechend der früheren Auffassung als niederes Oxyd des Schwefels wurde diese Säure auch „*Schwefeloxyd*“ genannt; doch ist das hypothetische Anhydrid S_2O_2 nicht bekannt. Nach Spring (*Ber.* **7**, (1874) 1160) soll dieses vielleicht in der blauen Flüssigkeit, die bei der Einwirkung von S auf SO_3 entsteht, enthalten sein. — Bei älteren Autoren findet sich auch die Bezeichnung „*geschwefelte schweflige Säure*“.

II. *Bildung und Darstellung.* — Wegen der außerordentlichen Unbeständigkeit der freien Säure wird von vielen Autoren ihre Existenz in freiem Zustande bezweifelt (vgl. unter III, 2, S. 572). — 1. *Aus Schwefel und SO_2.* — a) Nach Rose (*Handbuch der analyt. Chem.*, 6. Aufl. **1**, 620; *Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 475) soll eine etwa fünf Monate lang beständige, verd., wss. Lsg. von freier $H_2S_2O_3$ auf folgendem Wege erhalten werden: Fein gepulvertes Cadmium wird mit CdS und alkoholfeuchtem Schwefel innig gemengt und darauf mit wss. schwefliger Säure behandelt. Die filtrierte und von überschüssigem SO_2 befreite Lsg. wird mit H_2S gefällt und das CdS abgesaugt; das Filtrat zeigt nach dem Vertreiben des überschüssigen H_2S die charakteristischen Reaktionen der Thioschwefelsäure. — Rose's haltbare Lsg. von $H_2S_2O_3$ bestand wahrscheinlich aus Pentathionsäure (vgl. diese). — b) Bei Einw. von wss. schwefliger Säure auf S bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 80 bis 90° eine kleine Menge freier Thioschwefelsäure, vielleicht neben Pentathionsäure. Flückiger (*Pharm. Viertelj.* **12**, 322; *J. B.* **1863**, 149). [Das Vorhandensein von Thioschwefelsäure wurde nur aus dem Verhalten gegen Silberlösung gefolgert.] — Bestritten von Debus. — Bestätigt dagegen von Colefax (*Chem. N.* **65**, (1892) 48; *J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 199; *C.-B.* **1892**, 1, 372), nach welchem diese Einw. schon im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet; doch kann die gebildete Säure auch eine Thionsäure, vielleicht Trithionsäure, vorstellen. — Nach Aloy (*Compt. rend.* **137**, (1903) 51; *C.-B.* **1903**, 2, 481) entsteht eine alkoh. Lsg. von $H_2S_2O_3$

durch Sättigen von 95 %igem A., in dem neutraler S suspendiert ist, mit SO_2 (vgl. S. 574, oben). — Ueber die gelbe Lsg. von S in SO_2 vgl. unter Polythionsäuren, Allgemeines I, c.

2. *Aus Schwefel und H_2O.* — Beim Einleiten von Wasserdämpfen in siedenden S bildet sich $H_2S_2O_3$ neben H_2S; $H_2S_2O_3$ kann in sehr verdd. Lsgg. in freiem Zustande existieren. MYERS (*Compt. rend.* **74**, (1872) 195; *Ber.* **5**, (1872) 259; *J. B.* **1872**, 174).

Ueber B. durch Zersetzung der Thiosulfate mit Säuren siehe unten; Bildung und Darstellung in Verbindung mit Salzbasen s. unter Thiosulfaten, S. 574.

3. *In Schwefelblumen.* — Dieselben enthalten, selbst wenn gewaschen, ebenso aus CS_2 kristallisierter Schwefel und Stangenschwefel immer eine geringe Menge $H_2S_2O_3$, die sich durch W. nur schwierig ganz entfernen läßt (vgl. S. 337). FLÜCKIGER.

III. *Eigenschaften.* 1. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Thermochemisches.* α) *Bildungswärme.* — Entsprechend der leichten Zersetzung der Thioschwefelsäure ist ihre Bildung aus SO_2 endothermisch: (SO_2, S, aq) . . . — 1.57 Kal.; (SO_2aq, S) . . . — 9.27 Kal. Die Bildung aus den Elementen verläuft wegen der hohen Bildungswärme des Wassers exothermisch: (S_2, O_3, H_2, aq) . . . + 137.860 Kal.; (S_2, O_2, aq) . . . + 69.500 Kal. (wenn S, O_2 = 71.070 Kal. beträgt). THOMSEN (*Ber.* **6**, (1873) 1535; *Thermochem. Untersuchungen* **1882**, 2, 259; vgl. *Ber.* **5**, (1872) 1017); S_2 (okt.) + O_2 + H_2O + aq = $H_2S_2O_3$ (verd.) . . . + 79.4 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 776). — β) *Oxydationswärme.* — Bei der Oxydation zu H_2SO_4 werden + 215.346 Kal. entwickelt. THOMSEN. — γ) *Neutralisationswärme.* — Beträgt + 28.970 Kal., THOMSEN.

b) *Leitungsvermögen.* — Das molekulare Leitungsvermögen für $H_2S_2O_3$ beträgt μ_{32} = 274.6. Die Wanderungsgeschwindigkeit von $^1/_2S_2O_3$ ist gleich 78.8. HOLLEMANN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **14**, (1895) 17; *C.-B.* **1895**, 2, 279).

c) *Kapillaritätsmodul* für das Radikal S_2O_3, bezogen auf ein Rohr von 0.5 mm Durchmesser und Temp. von 15° = 1.4. VALSON (*Ann. Chim. Phys.* [4] **20**, (1870) 361; *Compt. rend.* **70**, (1870) 1040; *J. B.* **1870**, 43).

2. *Existenz und Zersetzung der aus Thiosulfaten frei gemachten Säure.* — Die Erscheinung, daß beim Mischen verd. Thiosulfatlösung mit Säuren erst nach einiger Zeit Schwefelabscheidung eintritt, wird vielfach dadurch erklärt, daß die freie $H_2S_2O_3$ zunächst in wss. Lsg. beständig ist und von dem Augenblick an, wo ausgeschiedener Schwefel sichtbar wird, sich langsam zersetzt nach: $H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$. — Zersetzt man ein in W. gelöstes Alkalithiosulfat durch eine stärkere Säure, so erhält die Flüssigkeit nach HERSCHEL einen sauren, herben und sehr bitteren Geschmack, und die Eigenschaft, aus Mercuronitrat und $AgNO_3$ Schwefelmetalle zu fällen, nicht aber auf die Salze des Zn, Fe und Cu einzuwirken; allein in wenigen Augenblicken, besonders schnell bei höherer Temperatur, fällt die Hälfte des S nieder, und die andere Hälfte bleibt mit sämtlichem Sauerstoff zu schwefliger Säure verbunden in der Flüssigkeit. Eine sehr kleine Menge der Säure wiedersteht nach H ROSE-FINKENER (*Handbuch* I, 620) der Zersetzung mehrere Wochen. — Auch wenn man in Wasser verteiltes PbS_2O_3 bei 0° durch H_2S oder H_2SO_4 zersetzt, erhält man zwar anfangs wäßrige $H_2S_2O_3$; aber dieselbe zerfällt schnell in schweflige Säure und Schwefel. PELOUZE. — Die haltbare $H_2S_2O_3$, welche PERSOZ (*J. Chim. méd.* **16**, 383; *Pogg.* **50**, (1840) 312) auf diese Weise dargestellt zu haben glaubte, war Pentathionsäure, durch Einwirkung von überschüssigem H_2S auf die gebildete schweflige Säure entstanden. —

Die Zersetzung verläuft nach SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [2] **42**, (1876) *juillet*) derart, daß sich zuerst saures Thiosulfat und aus diesem Trithionat und H_2S bilden; H_2S zersetzt umgekehrt das Trithionat zu Thiosulfat, so daß die Entstehung bei Anwesenheit einer gewissen Menge H_2S zum Stillstand gelangt. Von diesem Augenblick an zersetzt sich $H_2S_2O_3$ zu $H_2O + S + SO_2$; SO_2 zersetzt weiter H_2S unter Schwefelabscheidung und nun kann sich wieder Trithionat bilden. — Diese Erklärung ist unzutreffend, da kein H_2S nachweisbar ist. HOLLEMANN (*Rec. trav. chim. Pays.-Bas* **14**, (1895) 71; *C.-B.* **1895**, 2, 279). Vgl. weiter unten. – Die freiwerdende $H_2S_2O_3$ zersetzt sich zum größten Teil in S, H_2O und SO_2; in geringem Maße kondensiert sie sich zu $H_2S_5O_6$ nach: $5H_2S_2O_3 = 2H_2S_5O_6 + 3H_2O$. DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 175); CHANCEL u. DIACON

(*Compt. rend.* **56**, (1863) 710; *J. B.* **1863**, 150). — VORTMANN (*Ber.* **22**, (1889) 2307) nimmt folgenden Reaktionsverlauf an: Die frei werdende $H_2S_2O_3$ zerfällt nach: $H_2S_2O_3 = H_2S + O + SO_2$. Der Sauerstoff wirkt entweder (bei Abwesenheit von durch H_2S fällbaren Metallen) auf H_2S ein unter B. von S und SO_2, oder er reagiert (bei Anwesenheit von Metallen, deren Sulfide in verdd. Säuren wenig oder nicht löslich sind) mit SO_2 unter B. von SO_3 und H_2S-Entwicklung oder mit $H_2S_2O_3$ unter B. von Tetrathionsäure (bzw. Pentathionsäure). Die einzigen Prodd. bei der Einw. von verd. HCl auf Thiosulfat sind also: S, SO_2 und Tetrathionsäure (und Spuren von Pentathionsäure); H_2SO_4 bildet sich nicht. — Nach VAUBEL (*Ber.* **22**, (1889) 1686; *Z. Elektrotechn. u. Elektrochem.* **1895**, 273; *C.-B.* **1895**, 2, 857) dagegen bildet sich doch H_2SO_4, und die Zersetzung verläuft nach: $H_2S_2O_3 = H_2S + SO_3$; $H_2S + SO_3 = SO_2 + S + H_2O$; $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$; $3H_2S + SO_3 = 4S + 3H_2O$. Er begründet diese Gleichungen durch folgende Beobachtungen: 1) Bei der Zersetzung mit H_2SO_4 vermehrt sich diese mit der Konzentration der angewandten H_2SO_4, so daß mit 100 %iger H_2SO_4 10 % mehr resultieren, als zu erwarten ist. 2) Ag_2O und $Na_2S_2O_3$ setzen sich um zu den berechneten Mengen Na_2SO_4 und Ag_2S. 3) Aethylthioschwefelsaures Natrium wird durch Säuren gespalten in H_2SO_4 und C_2H_5SH.

Die *Existenzdauer* der durch Säuren aus ihren Salzen in Freiheit gesetzten $H_2S_2O_3$ ist nach LANDOLT (*Ber.* **16**, (1883) 2958): 1) unabhängig von der Natur der hinzugesetzten Säure; 2) unbeeinflußt durch einen Ueberschuß an Säure oder Thiosulfat; 3) unabhängig von der absoluten Menge der Flüssigkeit; 4) bei konstanter Temperatur proportional der auf ein Gewichtsteil $H_2S_2O_3$ vorhandenen Anzahl Gewichtsteile Wasser; 5) abhängig von der Temperatur. Je höher die Temp. ist, desto rascher tritt die Zersetzung ein. Der beschleunigende Einfluß der Wärme pro Temperaturerhöhung um 10° vermindert sich mit steigender Temp., und zwar um so beträchtlicher, je mehr Wasser die Lsg. enthält. Der Einfluß der Temp. und Wassermenge kann durch folgende Formel wiedergegeben werden: $E_t = n\,(0.6428 - 0.02553\,t + 0.000272\,t^2)$; hierbei bedeutet n eine zwischen 51 und 279 liegende Anzahl Gewichtsteile Wasser auf 1 Gewichtsteil $H_2S_2O_3$; t eine zwischen 10 und 50° befindliche Temperatur. LANDOLT. — WINKELMANN (*Ber.* **18**, (1885) 406) fand die Existenzdauer als umgekehrt proportional der mittleren Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmoleküle. Setzt man das Quadrat der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmoleküle proportional dem Druck (p) des gesättigten Dampfes der gleichen Flüssigkeit, so ist $E_t = \frac{n \cdot A}{p_t}$; (A = Konst. = 3.85). — Vgl. GAILLARD (*Compt. rend.* **140**, (1905) 652). —

Die Veränderung, die in der Thiosulfatlösung nach Zusatz einer Säure vor sich geht, wenn die Zersetzungsprodukte SO_2 und S im System zurückgehalten werden, ist eine umkehrbare; bei Ggw. beider Zersetzungsprodukte wird eine Grenze erreicht, die von der Konzentration, dem Mengenverhältnis und der Natur der zugesetzten Säure und von der Temperatur abhängt. SO_2 allein verhindert die Zersetzung der $H_2S_2O_3$ entgegen den Angaben von AARLAND (*Phot. Arch.* **38**, (1897) 17; *Chem. Ztg.* **21**, (1897) Rep. 88; *C.-B.* **1897**, 1, 677) nicht. Höhere Temp. veranlaßt eine Zwischenwirkung zwischen SO_2 und $H_2S_2O_3$ oder deren Natriumsalz unter B. von Trithionat (vgl. bei $H_2S_3O_6$; COLEFAX). Dies wird von HOLLEMANN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **14**, (1895) 71; *C.-B.* **1895**, 2, 279) bestätigt; dabei bildet sich aber keine oder nur sehr langsam etwas $H_2S_3O_6$, da der Titer längere Zeit konstant bleibt. — Licht und elektrische Funken haben keinen Einfluß auf die Zersetzung, LANDOLT (*Ber.* **16**, (1883) 2967), während ALOY (*Compt. rend.* **137**, (1903) 51; *C.-B.* **1903**, 2, 481) angibt, daß Einwirkung von Sonnenlicht die Zersetzung erleichtert. — Durch Zusatz von Alkohol kann die Existenzdauer sehr verlängert werden. LANDOLT. — Eine verd. alkoholische Lsg. der freien Säure gab noch nach fünf Monaten mit Silberlösung einen weißen, allmählich sich schwärzenden Niederschlag. — $H_2S_2O_3$ scheint in Alkohol besser löslich zu sein als in Wasser. Die verd. Lsg. (aus Thiosulfat dargestellt) zersetzt sich erst bei 55 bis 60°; die mit Schwefelblumen erzeugte Lösung

hält sich besser als die rein wäßrige. RÖSSLER (*Arch. Pharm.* [3] 25, (1887) 845; *J. B.* **1887**, 2544). — Ggw. von Alkohol und von Neutralsalzen erhöht die Beständigkeit. ALOY.

Im Gegensatz zu der üblichen Ansicht, daß die aus ihren Salzen durch Säuren frei gemachte $H_2S_2O_3$ zunächst in freiem Zustande existiert und sich erst zersetzt, wenn sichtbare Schwefelausscheidung eintritt, nehmen HOLLEMANN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **14**, (1895) 71; *C.-B.* **1895**, 2, 279; *Z. physik. Chem.* **33**, (1900) 500; *C.-B.* **1900**, 2, 8) und v. OETTINGEN (*Z. physik. Chem.* **33**, (1900) 1; *C.-B.* **1900**, 1, 941) an, daß die Zersetzung im Augenblick des Entstehens sofort eintritt. Die Verzögerung der Schwefelabscheidung ist nur eine scheinbare, bedingt durch die Zeit, welche die unsichtbaren Schwefelatome gebrauchen, um sich zu sichtbaren Konglomeraten zu vereinigen. Die Zersetzung verläuft wesentlich nach: $H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$. Die Geschwindigkeit der Zersetzung ist anfangs am größten und nimmt schnell ab. — Daß nach v. OETTINGEN Wasserstoffionen die Zersetzung beschleunigen, ist kein Beweis dafür, daß die Zersetzung auf Ionenreaktion beruht, da durch Zufuhr von Wasserstoffionen auch die Menge der undissozierten $H_2S_2O_3$ vermehrt wird. Vielmehr ist die Zersetzung bedingt durch den Zerfall der nicht dissoziierten Moleküle $H_2S_2O_3$ in H_2O und das unbeständige S_2O_2 (vgl. unter Polythionsäuren, Allgemeines I, c), welches in S und SO_2 zerfällt; doch müssen noch andere Momente mitwirken. HOLLEMANN.

Natur des ausgeschiedenen Schwefels. — Der aus der wäßrigen Lösung der Alkalithiosulfate bei Säurezusatz niederfallende Schwefel erscheint nicht als Schwefelmilch, H. ROSE, sondern als weicher Schwefel, der unter W. lange Zeit zähe bleibt, aber an der Luft oder in Berührung mit fetten Oelen kristallinisch wird. FRITZSCHE. Vgl. S. 355. — Der ausgeschiedene Schwefel zeichnet sich durch gelbe Farbe aus. — Der aus $Na_2S_2O_3$ durch HCl in der Siedehitze gefällte Schwefel bildet optisch inaktive, sowie kristallinische Kügelchen und ist vielleicht ein noch unbekannter Zustand, welchen kristallinischer Schwefel, bevor er Verbindungen eingeht, anzunehmen scheint. COLSON (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, (1880) 66; *Ber.* **13**, (1880) 1859). — Der durch Zerfall der frei gemachten $H_2S_2O_3$ entstehende Schwefel befindet sich zunächst in atomistischem oder wenig kondensiertem Zustande (vgl. oben HOLLEMANN); allmählich kondensiert er sich und zwar, wenn er sofort durch $CHCl_3$ aus der Lsg. isoliert wird, zu rhomboedrischem Schwefel (vgl. diesen Bd. S. 349), wenn nicht, zu amorphem, festem, in Wasser löslichem Schwefel. Schließlich erreicht er die Kondensationsgrenze, welche dem amorphen, unlösl. Schwefel (vgl. S. 355) entspricht. ENGEL (*Compt. rend.* **112**, (1891) 867; *Ber.* **24**, (1891) R. 551).

IV. *Thiosulfate.* — Die Thioschwefelsäure ist zweibasisch. In ihren Salzen, den *Thiosulfaten, Hyposulfiten, unterschwefligsauren Salzen* sind stets beide Wasserstoffatome der Säure durch Metall vertreten; saure Salze sind also nicht bekannt. —

A. *Bildung und Darstellung.* 1. *Aus Schwefel.* a) *Durch Einwirkung auf die Hydroxyde und Karbonate der Alkalien und alkalischen Erden; Schwefelleber.* — Wenn man Schwefel mit Alkalihydroxyd etc. gelinde schmilzt oder mit der wss. Lsg. kocht. Hierbei entsteht zugleich Alkalipolysulfid nach: $6KOH + 12S = K_2S_2O_3 + 2K_2S_5 + 3H_2O$. — Vgl. unter Schwefel, S. 377. — Bei sehr gelindem Schmelzen von Schwefel mit kristallisierter Soda unter stetem Umrühren nimmt das zuerst gebildete Na_2S aus der Luft O auf und verwandelt sich unter gelindem Erglühen in Thiosulfat. WALCHER. — Der Bildung von Sulfat bei der Oxydation von S in Ggw. von Wasser und $CaCO_3$ (*Pollacci, Corso di chim. med. farmac.* **1**, 227; *C.-B.* **1894**, 2, 74; *Gazz. chim. ital.*) **1874**, 177, 245, 469; *J. B.* **1874**, 250; *Ber.* **7**, (1874) 1295 u. 1462) oder Ba-, Sr-, $MgCO_3$ geht stets diejenige von Thiosulfat und Pentathionat voraus, infolge von Wasserzersetzung. BRUGNATELLI u. PELLOGGIO (*Ber.* **7**, (1874) 1462; 8, (1875) 71). Vgl. DIVERS u. SHIMIDZU (*J. Chem. Soc.* **45**, (1883) 270); ferner unter Schwefel, S. 377. — Die Schwefelleber (Hepar sulfuris), welche auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen von Alkalikarbonat mit Schwefel oder in Lösung durch Kochen von Schwefel mit NaOH oder Kalkmilch dargestellt wird, enthält Thiosulfat und Polysulfid: $3K_2CO_3 + 8S = K_2S_2O_3 + 2K_2S_3 + 3CO_2$; — $Ca(OH)_2 + S = CaS + H_2O + O$;

$CaS + 3O = CaSO_3$; $CaSO_3 + S = CaS_2O_3$; $CaS + S_4 = CaS_5$. — b) *Durch Einwirkung auf Sulfate, Phosphate und Chromate der Alkalien oder alkalischen Erden.* — Beim Kochen von Schwefel mit Alkalisulfaten, Na_3PO_4, $Ba_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, FILHOL u. SENDERENS (*Ber.* **16**, (1883) 1213); SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 800; [3] **7**, (1892) 511; *C.-B.* **1892**, 1, 148; *J. B.* **1892**, 544), oder mit $Na_4P_2O_7$, GIRARD (*Compt. rend.* **56**, (1863) 797; *J. B.* **1863**, 147); SALZER (*Arch. Pharm.* **231**, (1893) 663; *J. B.* **1893**, 360). Beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit $K_2Cr_2O_7$ oder beim Erhitzen von Schwefelleber mit wäßrigem K_2CrO_4. DÖPPING; SENDERENS. Vgl. unter Schwefel, S. 378 u. 379). — c) *Im Schiesspulver.* — In den Rückständen von Schieß- und Sprengpulver haben NOBLE u. ABEL (*Compt. rend.* **89**, (1879) 155) 4 bis 8% $Na_2S_2O_3$ gefunden, welches den Ansichten BERTHELOT's (*Compt. rend.* **89**, (1879) 192; *J. B.* **1879**, 1114) gemäß nicht von vornherein darin existiert, sondern sich nur unter besonderen Umständen in diesen Rückständen später bildet. NOBLE u. ABEL (*Proc. Roy. Soc.* **30**, (1880) 198; *J. B.* **1880**, 1307). —

2. *Aus H_2S, bzw. Sulfiden.* a) *Durch Einwirkung auf SO_2, bzw. Sulfite.* — α) Wenn man die Lsg. eines Alkalisulfides mit SO_2 versetzt nach: $2R_2S + 3SO_2 = 2R_2S_2O_3 + S$. VAUQUELIN. Es werden hierbei S und H_2S frei und neben dem Thiosulfat auch etwas Sulfit gebildet. MITSCHERLICH (*Pogg.* 8, (1826) 441). — β) Wenn man die Lsg. eines Alkalisulfites mit H_2S oder Alkalisulfid versetzt. — Man erhitzt eine alkohol. Lsg. von Alkalisulfhydrat mit fein gepulvertem Pyrosulfit, nach: $K_2S_2O_7 + 2KSH = K_2SO_4 + K_2S_2O_3 + H_2S$. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] 5, (1872) 367; *J. B.* **1872**, 180). — Vgl. auch DIVERS u. SHIMIDZU (*J. Chem. Soc.* **45**, (1884) 270; *J. B.* **1884**, 388). — Ueber die Bildung und Darst. aus Sodarückständen vgl. Bd. II, Abt. 1, S. 429. — γ) Läßt man auf eine Lsg., welche äquivalente Mengen Na_2S und Na_2SO_3 enthält, die berechnete Menge Jod einwirken, so entsteht Thiosulfat nach: $Na_2S + Na_2SO_3 + J_2 = Na_2S_2O_3 + 2NaJ$. SPRING (*Ber.* 7, (1874) 1159). — b) *Durch Oxydation mittels MnO_2.* — Man kocht wss. Sulfidlösungen mit MnO_2, nach: $2R_2S + 8MnO_2 + H_2O = R_2S_2O_3 + 2ROH + 4Mn_2O_3$. DONATH u. MÜLLNER (*Dingl.* **263**, (1887) 211; *J. B.* **1887**, 2560; *Dingl.* **267**, (1888) 143; *Ber. d. öst. Ges. zur Förderung der chem. Industrie* 9, (1888) 129; *J. B.* **1888**, 500; *C.-B.* **1888**, 362). — c) *Durch Einwirkung auf verschiedene Alkalisalze.* — Man erhitzt wss., mit H_2S gesättigte Lösungen verschiedener Alkalisalze an der Luft bis zum Kochen. Auf diese Weise entsteht sehr wenig Alkalithiosulfat bei Borax, Kaliumchlorat, -acetat, -tartrat, Natriumphosphat und -acetat, Baryumacetat, nur eine Spur bei K_2SO_4, KNO_3 und Na_2SO_4. L. A. BUCHNER (*Repert.* **61**, 36). — d) *Durch Einwirkung auf Tetrathionat.* — K_2S bildet mit $K_2S_4O_6$ Thiosulfat nach: $K_2S_4O_6 + K_2S = 2K_2S_2O_3 + S$. CHANCEL u. DIACON. — e) *Durch Elektrolyse.* — Thiosulfat bildet sich als Zwischenprodukt bei der Elektrolyse von Na_2S und NaSH. DURKEE (*Am. Chem. J.* 18, (1896) 525; *C.-B.* **1896**, 2, 337).

3. *Aus Polysulfiden.* a) *Durch Oxydation der wässrigen Lösung an der Luft.* — Beim Stehenlassen wäßriger Alkalipolysulfidlösungen an der Luft tritt unter Schwefelausscheidung Oxydation zu Thiosulfat ein nach: $K_2S_5 + 3O = K_2S_2O_3 + 3S$. Vgl. S. 418; ferner JONES (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 461; *Chem. N.* **41**, (1880) 170; *J. B.* **1880**, 282). — b) *Beim Kochen der wässrigen Lösung.* — Es bildet sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung Thiosulfat nach: $K_2S_5 + 3H_2O = K_2S_2O_3 + 3H_2S$. DE CLERMONT u. FROMMEL (*J. B.* **1879**, 182); COLSON (*Bull. soc. chim.* **34**, (1880) 66; *Ber.* **13**, (1880) 1859). Vgl. S. 418. — Besonders beim längeren Kochen unter Einleiten eines langsamen Stromes von Wasserstoff. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 20; *J. B.* **1871**, 211). — c) *Durch Oxydation mittels Bichromat.* — Nach: $2R_2S_5 + 4K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2R_2S_2O_3 + 3K_2S_2O_3 + 4Cr_2O_3 + 2KOH$.

4. *Aus SO_2, bzw. Sulfiten.* a) *Durch Addition von Schwefel.* — Man kocht die wäßrigen Alkalisulfitlösungen mit Schwefel, der reichlich gelöst wird; $R_2SO_3 + S = R_2S_2O_3$. — Man erhitzt ein trockenes Gemenge von Sulfit und Schwefel, besser von Bisulfit, Bikarbonat und Schwefel auf 120 bis 130°. Sidler (*D. R.-P.* 81347 und 84240; *J. B.* **1895**, 525). Durch Einwirkung eines Stromes von SO_2 und Wasserdämpfen auf ein Gemenge von Alkalibikarbonat und Schwefel. Verein Chem. Fabriken (*D. R.-P.* 88594 (1895); *Z. angew. Chem.* **9**, (1896) 666). — b) *Durch Wechselwirkung mit H_2S, bzw. Sulfiden.* Vgl. unter 2, a. — c) *Durch Einwirkung auf Metalle und Metalloide.* α) Beim Verbrennen von K in gasförmigem SO_2 bildet sich $K_2S_2O_3$ neben K_2SO_4 und Kaliumpolysulfid. Schiff (*Ann.* **117**, (1861) 92; *J. B.* **1861**, 119). — β) Die beim Lösen verschiedener Metalle, die in wäßrigen Säuren löslich sind (wie Zn, Fe usw.), in wäßriger H_2SO_3 von Mitscherlich u. a. beobachtete Bildung von Thiosulfat ist eine sekundäre aus dem zunächst entstehenden hydroschwefligsaurem Salz durch langsame, spontane Umwandlung, Einfluß des Luftsauerstoffs und auch wohl des eventuellen Ueberschusses an SO_2. Schützenberger; Bernthsen (*Ann.* **208**, (1881) 142); vgl. a. unter 5. und bei $H_2S_2O_4$, S. 431. — γ) Beim Lösen von Se in Alkalisulfiten entsteht Thiosulfat (und selendithionigsaures Salz, Rathke: vgl. dieses). Rathke u. Zschiesche (*J. prakt. Chem.* **92**, (1864) 141; *J. B.* **1864**, 143). — d) *Durch Elektrolyse.* — Man elektrolysiert die Alkalisulfite in ammoniakalischer Lösung. Halphen (*J. Pharm. Chim.* [5] **29**, (1894) 371; *C. B.* **1894**, 1, 948). — e) *Aus Sulfitammon.* — Durch Zersetzung der wäßrigen Lsg. von H. Rose's Sulfitammon (einem Gemenge von amidoschwefliger Säure und amidoschwefligsaurem NH_4); vgl. dieses. — f) Thiosulfat entsteht nach v. Pechmann u. Mauck (*Ber.* **28**, (1895) 2777) durch Kochen von Sulfit mit Ameisensäure.

5. *Aus $H_2S_2O_4$.* — Durch Zersetzung der Hydrosulfite; vgl. unter 4, c, β und bei $H_2S_2O_4$, S. 435. —

6. *Aus Polythionsäuren.* — Bei Zersetzung von $H_2S_5O_6$, $H_2S_4O_6$ und $H_2S_3O_6$ durch Alkalien; vgl. bei den einzelnen Säuren. —

7. *Aus Schwefelstickstoff.* — Bei der Zersetzung von Schwefelstickstoff durch W. entstehen thioschwefligsaures, sowie trithionsaures Ammonium und freies NH_3 nach: $2N_4S_4 + 15H_2O = (NH_4)_2S_2O_3 + 2(NH_4)_2S_3O_6 + 2NH_3$. Bei der Zersetzung durch wss. KOH entstehen $K_2S_2O_3$, K_2SO_3 und NH_3 nach: $N_4S_4 + 6KOH + 3H_2O = K_2S_2O_3 + 2K_2SO_3 + 4NH_3$. Fordos u. Gélis (*Compt. rend.* **31**, (1850) 702; *J. B.* **1850**, 281). — Nach Ruff u. Geisel (*Ber.* **37**, (1904) 1573) bildet sich $H_2S_2O_3$ beim Verseifen von N_4S_4 mit H_2O oder NH_3 neben H_2SO_4, SO_2 und Trithionsäure, mit Alkalien neben SO_2, H_2S und Dithionsäure. (Vgl. unter N_4S_4).

8. *Im Organismus.* — Strümpell (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 134; *J. B.* **1877**, 1003) hat im Harn eines Typhuskranken $H_2S_2O_3$ nachgewiesen; Salkowski (*Z. physiol. Chem.* **10**, (1886) 106; *J. B.* **1886**, 1861; *Arch. f. d. ges. Physiol.* **39**, 209; *Ber.* **20**, (1887) 582) in den Fäces und im Harn von Hunden. — Vgl. a. Heffter (*Ber.* **19**, (1886) R. 560).

B. *Eigenschaften.* 1. *Der festen Salze.* a) *Kristallwasser; Verhalten beim Erhitzen.* — Die Thiosulfate enthalten fast immer Kristallwasser, von welchem ein Molekül nur schwierig, oft nicht unterhalb der Zersetzungstemperatur des Salzes zu entfernen ist. Rose nimmt an, daß wenigstens e i n Mol. H_2O von allen Thiosulfaten zurückgehalten wird, und daß dieses zur Konstitution gehört. — Das K-, Na- und Ba-Salz werden nahe unter oder über 215°, das kein Kristallwasser enthaltende Pb-Salz bei 100° völlig wasserfrei. Pape (*Pogg.* **122**, (1864) 410; *J. B.* **1864**, 57). — Die mit $^1/_3$, 1 und $^5/_3$ Mol. H_2O kristallisierenden K-Salze verlieren gegen 100°, schneller bei 150 bis 160° ihr Wasser. Döpping. — Nach Letts (*Disser-*

tation, Göttingen 1873; *Ber.* **3**, (1870) 922; *J. B.* **1870**, 235) verlieren die wasserhaltigen Na-Salze in zwei Monaten im Vakuum über konz. H_2SO_4 das Kristallwasser fast vollständig, den Rest dann bei 100°; das Ba-Salz gibt dasselbe gleichfalls schon bei 100° ab; das Pb-Salz kristallisiert aus der Mutterlauge ohne Kristallwasser; das Sr-Salz behält nach dem Trocknen bei 200° noch $^1/_2$ Mol. H_2O; das Mg-Salz kristallisiert mit 6 Mol. H_2O und verliert bei 100° die Hälfte; versucht man, den Rest auszutreiben, so tritt Zersetzung ein. Das mit 6 Mol. H_2O kristallisierende Ni-Salz zerfällt direkt; das Co-Salz ist noch weniger stabil. — Bei stärkerem Erhitzen unter Luftabschluß zersetzen sich die Alkalithiosulfate zu Sulfat und Polysulfid, das bei höherer Temperatur weiter in Sulfid und Schwefel zerfallen kann: $4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_5$; $Na_2S_5 = Na_2S + 4S$. Vgl. H. Rose; Vauquelin; Rammelsberg (*Pogg.* **56**, (1842) 298). — Die Thiosulfate der alkalischen Erden gehen beim Erwärmen unter Entwicklung von H_2S und etwas S in ein Gemenge von Sulfat und Polysulfid über. — Die Zersetzung beginnt bei dem K-, Na- und Ba-Salz bei 220 bis 225°, Pape; bei $K_2S_2O_3$ bei 430°; bei $Na_2S_2O_3$ bei 400°, Berthelot (*Compt. rend.* **96**, (1883) 146; *Ber.* **16**, (1883) 567), bei 233°, falls man rasch erhitzt. Letts. — Nach Jacques (*Chem. N.* 88, (1903) 295; *C.-B.* **1904**, 1, 249) zersetzt sich $Na_2S_2O_3$ bei raschem Erhitzen unter B. von H_2S, S, Na_2SO_4 und Na_2SO_3. — Bei Luftzutritt verbrennt der freiwerdende Schwefel. Chaussier. — Vgl. a. Bd. II, 1, S. 61 und 337.

b) *Verhalten gegen schmelzenden Salpeter.* — Die Thiosulfate entwickeln, in schmelzenden Salpeter gebracht, rote Dämpfe. H. Rose.

c) *Löslichkeit.* — Die Thiosulfate der Alkalimetalle sind in W. leicht, die übrigen schwer löslich. Nach Autenrieth u. Windaus (*Z. anal. Chem.* **1898**, 295) löst sich 1 T. des Thiosulfats vom Ca in 2, vom Sr in 3.7, vom Ba in 480 T. Wasser. — Die in W. schwer lösl. oder unlösl. Thiosulfate der Schwermetalle lösen sich in wäßriger Alkalithiosulfatlösung zu Doppelsalzen (vgl. S. 583).

2. *Der wässrigen Lösung.* a) *Beständigkeit.* — Die wäßrigen Lsgg. halten sich nach Gay-Lussac an der Luft unverändert; enthalten sie jedoch auf 1 Mol. Thiosulfat mehr als 2 Mol. KOH, so gehen sie allmählich in Sulfate über: $K_2S_2O_3 + 2KOH + 4O = 2K_2SO_4 + H_2O$. — Nach Pickering (*Chem. N.* **44**, (1881) 277 u. 1150; *Ber.* **15**, (1882) 80) ist die Lsg. des Natriumsalzes beständiger als die des Kaliumsalzes und diesem vorzuziehen. Durch Lichtabschluß und Zusatz von KOH wird die Haltbarkeit erhöht, durch Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$ beeinträchtigt. — Die wss. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ scheidet in geschlossenen Gefäßen S aus, bis das Thiosulfat vollständig in Sulfit übergegangen ist; bei Luftzutritt entsteht Na_2SO_4. Capaun.

b) *Verhalten beim Erhitzen.* — Bei längerem Kochen bildet sich Sulfat unter Entwicklung von H_2S, welcher bei solchen Metallthiosulfaten, deren Sulfid unl. ist, dieses abscheidet.

c) *Verhalten bei der Elektrolyse.* — In neutraler Alkalithiosulfatlösung findet nur die Reaktion $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$, also Bildung von Tetrathionat, statt; in schwach saurer oder alkalischer Lsg. werden sekundär SO_3'' und S_3O_6'' und daraus (nur bei Ggw. von Wasserstoffionen) SO_4'' gebildet. Thatcher (*Z. physik. Chem.* 47, (1904) 691; *C.-B.* **1904**, 1, 1321). — Es entstehen S, H_2S, $H_2S_4O_6$, H_2SO_3 und H_2SO_4. Faktor (*Pharm. Post* **34**, (1901) 769; *C.-B.* **1901**, 2, 878).

d) *Allgemeines Verhalten gegen Säuren.* — Stärkere Säuren scheiden aus den Thiosulfaten die Säure ab, die dann in SO_2 und S zerfällt. Vgl. S. 572. — HCl entwickelt aus den festen Salzen unter Aufbrausen SO_2. — Wird verd. $Na_2S_2O_3$-Lsg. langsam in sd., verd. HCl gegossen, so verläuft

die Zersetzung quantitativ nach: $S_2O_2 + H_2O = SO_3 + H_2S$; bei größerer Konzentration entsteht mehr als ein Mol. H_2S auf 1 Mol. SO_3, zugleich setzt sich freier Schwefel ab. COLSON (*Ber.* **13**, (1880) 1859; *Bull. soc. chim.* [2] **34**, (1880) 66). — Nach VAUBEL (*Ber.* **22**, (1889) 1686; *J. prakt. Chem.* [2] **62**, (1900) 141; *C.-B.* **1900**, 2, 657) geben nur SO_2 und Schwefel: Ameisen-, Essig-, Bernstein-, Citronensäure; HCl, HBr, HJ, HFl, HNO_3, SO_2, $H_2S_2O_6$, verd. H_2SO_4 und verd. H_3PO_4; — SO_2, Schwefel und H_2S geben: wäßrige HCN, Butter-, Oxal-, Weinsäure; H_2SiFl_6, CO_2, H_2SO_4 (84 %). — Aus den Wärmetönungen schließt BERTHELOT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 971), daß H_3BO_3 nicht zersetzend einwirkt, CH_3COOH sehr langsam, H_2SO_4 rasch; bei HCl treten mehrere aufeinander folgende Reaktionen ein. — Alkalithiosulfatlösungen werden durch Essigsäure nur wenig zersetzt; eine kaltgesättigte Lsg. scheidet, mit dem gleichen Vol. CH_3COOH (8°) versetzt, in drei bis vier Tagen nur etwa 1½ % Schwefel aus. MATTHIEU-PLESSY (*Compt. rend.* **101**, (1885) 59; *Ber.* **18**, (1885) R. 494). — Die Zersetzung der Thiosulfate durch Säuren ist von einer Vergrößerung des Leitungswiderstandes begleitet. FOUSSERAU (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1842; *J. B.* **1887**, 303). — Verhalten gegen SO_2 vgl. unter e); gegen oxydierende Säuren (Halogensauerstoffsäuren; HNO_3, CrO_3 usw.) vgl. unter f) und g).

e) *Verhalten gegen SO_2, SeO_2, TeO_2.* — Beim Eintragen von $K_2S_2O_3$ in eine gesättigte Lsg. von SO_2, so daß letzteres im Ueberschuß ist, bildet sich eine intensiv gelbe Flüssigkeit ohne Abscheidung von Schwefel, die ohne jede Veränderung über eine Woche aufbewahrt werden kann und größtenteils Sulfit und Sulfat enthält. Die gelbe Farbe rührt von freigemachter Thioschwefelsäure her, die unter diesen Umständen nicht in SO_2 und S zerfällt, sondern in dem schon vorhandenen großen Ueberschuß an SO_2 unverändert mit gelber Farbe gelöst bleibt. — Fügt man zu Thiosulfat im Ueberschuß eine geringe Menge SO_2, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst gelb, entfärbt sich rasch unter Schwefelausscheidung und verliert dabei de Geruch nach SO_2. Unter diesen Umständen (SO_2 nicht im großen Ueberschuß vorhanden) kondensiert sich die aus $K_2S_2O_3$ und SO_2 gebildete und zunächst mit SO_2 eine gelbe Lösung gebende Thioschwefelsäure zu Pentathionsäure. Das zugleich vorhandene Sulfit reduziert aber den größten Teil der Pentathionsäure zu Tetra- bzw. Trithionsäure. Der ganze Vorgang verläuft nach: $6K_2S_2O_3 + 9SO_2 = K_2S_5O_6 + K_2S_4O_6 + 4K_2S_3O_6$ (während man früher annahm: $2K_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2K_2S_3O_6 + S$). In Wirklichkeit erhält man weniger Tetra- und Penta- und mehr Trithionat, als diese Gleichung verlangt, weil zugleich Schwefel, wahrscheinlich durch Zersetzung von $K_2S_5O_6$ durch SO_2, abgeschieden wird. DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 169); HERTLEIN (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 291); vgl. auch BERTHELOT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 971); SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **1**, (1881), Nr. 2; *J. B.* **1881**, 166).

VILLIERS macht in seinen ersten, später widerrufenen, Mitteilungen (*Bull. soc. chim.* **49**, (1888) 671; *Compt. rend.* **106**, (1888) 851; *Ber.* **21**, (1888) R. 343 und 469) über die Einwirkung von SO_2 auf $Na_2S_2O_3$ folgende Angaben: Uebergießt man $Na_2S_2O_3$ mit einer zur Auflösung unzureichenden Menge W., kühlt in Eiswasser und leitet SO_2 ein, so entsteht eine gelbe Lsg., die beim Verdunsten über H_2SO_4 im Vakuum bei einer 0° nicht überschreitenden Temp. nur $Na_2S_2O_3$ hinterläßt. Leitet man SO_2 bei gewöhnlicher Temp. ein, so scheidet sich etwas S ab und es bildet sich noch $Na_2S_4O_6$, welches man durch fraktionierte Kristallisation abtrennen kann. Läßt man die zuerst erhaltene gelbe Lsg. aber zwei bis drei Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen, leitet alsdann (und noch einmal nach ein bis zwei Tagen) SO_2 ein, so scheiden sich im Vakuum farblose, glänzende, verfilzte Prismen aus. Diese stellen das Natriumsalz eines Derivates der Perschwefelsäure, der „*Disulfoüberschwefelsäure*", $H_2S_4O_8$, dar, welches durch Umkristallisieren in Kristallwarzen von $Na_2S_4O_8,2H_2O$ und später in trithionsaures Na übergeht. $2Na_2S_2O_3 + 5SO_2 = 2Na_2S_4O_8 + S$. (Ber. für $Na_2S_4O_8$: 42.38 % S, 15.13 % Na; gef. 42.11 % S, 14.90 % Na). Die Trennung des „disulfoüberschwefelsauren" Natriums von $Na_2S_3O_6$ geschieht durch

Liegenlassen an der Luft, wobei $Na_2S_3O_6$ verwittert und zerfällt, während $Na_2S_4O_8$ unverändert bleibt. Beim Erhitzen auf 140° zersetzt sich $Na_2S_4O_8$ nach: $Na_2S_4O_8 = Na_2SO_4 + 2SO_2 + S$; das hydratische Salz und die wss. Lsg. zersetzen sich langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen in SO_2 und $Na_2S_3O_6$. Wird durch Br vollständig in Na_2SO_4 übergeführt; verhält sich gegen J indifferent. Mit Metallösungen gibt $Na_2S_4O_8$ keinen Nd. (nur $HgCl_2$ fällt S), mit $CuSO_4$ wird erst nach langem Kochen CuS gefällt. Mineralsäuren, selbst konzentrierte, scheinen $H_2S_4O_8$ ohne Zersetzung in Freiheit zu setzen. HNO_3 scheidet heftig und explosionsartig Schwefel aus. — In einer späteren Mitteilung (*Compt. rend.* **108**, (1889) 402; *Ber.* 22, (1889) R. 222; *J. B.* **1889**, 383) widerruft Villiers diese Angaben; das angebliche „disulfoüberschwefelsaure" Natrium ist um vier Wasserstoffatome reicher und besteht aus $Na_2S_4O_6,2H_2O$. — Trotzdem hält Maumené (*Bull. soc. chim* **11**, (1894) 196; *J B.* **1894**, 413) die Existenz einer Säure von der Formel S_4O_7 für bewiesen und gibt ihr den Namen „*acide tetrasulfugique*" (g als siebenter Buchstabe des Alphabets).

Mit SeO_2 in verd. chlorwasserstoffsaurer Lsg. reagieren stärkere Thiosulfatlösungen nach: $SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 = 2Na_2S_4O_6 + Se + 2Na_2O$; bei Gegenwart von mehr HCl nach: $SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 + 4HCl = Na_2S_4SeO_6 + Na_2S_4O_6 + 4NaCl + 2H_2O$. — Mit TeO_2 entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher NaOH Tellur ausscheidet. Norris u. Fay (*Am. Chem. J.* **18**, 703; **23**, 119; *C.-B.* **1900**, 1, 710).

f) *Verhalten gegen J, Br, Cl; gegen Halogensauerstoffsäuren.* — Jod führt die Thiosulfate in Tetrathionate über, nach: $2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$. Elektrochemisch erklärt sich diese Reaktion wie folgt:

$$\begin{matrix}\overset{+}{Na}+\overset{+}{Na}+\overset{--}{S_2O_3}\\ \overset{+}{Na}+\overset{+}{Na}+\overset{--}{S_2O_3}\end{matrix} + 2J = \underbrace{\overset{+}{Na}+\overset{-}{J}}+\underbrace{\overset{+}{Na}+\overset{-}{J}}+\underbrace{\overset{+}{Na}+\overset{+}{Na}+\overset{--}{S_4O_6}}.$$

Die negativen Anionen (S_2O_3) geben an die unelektrischen Jodatome je eine negative Ladung ab, wodurch diese in Ionen übergeführt werden, während je zwei S_2O_3-Reste zusammentreten unter B. von S_4O_6-Ionen. Hertlein (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 310). (Vgl. unter Konstitution der Polythionsäuren, S. 592). Nebenbei bildet sich infolge direkter Oxydation von $Na_2S_2O_3$ etwas $NaHSO_4$, dessen Menge mit steigender Temp. wächst; bei 20° werden 2.1% J zur Bildung von $NaHSO_4$ verbraucht; Grad der Verdünnung, Ueberschuß an KJ, Menge der vorhandenen HCl, Dauer der Reaktion üben keinen Einfluß aus. Pickering (*J. Chem. Soc.* **1880**, 1, 128; *Ber.* **13**, (1880) 825). — Die Oxydation von Thiosulfat durch Jod in alkalischer Lsg. geht weiter als bis zum Tetrathionat. Ashley (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [4] **19**, (1904) 237; *C.-B.* **1905**, 1, 1047). — Ebenso wie Jod verhält sich Jodcyanid, in HJ gelöst; war aber das Jodcyanid in neutraler KJ-Lsg. gelöst, so bildet sich neben Tetrathionat auch etwas Sulfat. Koninck-Meineke (*Mineralanalyse* **1904**, Bd. 2, 432).

Nach Maumené (*Compt. rend* 89, (1879) 422; *Ber.* **12**, (1879) 2264) sollen sich bei der Einw. von J auf BaS_2O_3 außer der Tetrathionsäure noch sechs andere Polythionsäuren bilden, je nachdem ein Ueberschuß von J oder von Thiosulfat angewandt wird. Von diesen sind dargestellt: S_2O_3 und S_6O_8, bzw. $H_2S_2O_4$ und $H_2S_6O_9$. — $H_2S_6O_9$ bildet sich aus einem Gemisch von 3 Aequiv. BaS_2O_3 und 2 Aequiv. J, welches sich nach drei bis vier Tagen entfärbt und das Baryumsalz BaS_6O_9 ausscheidet. Die Analyse entspricht BaO,S_6O_8. Das Baryumsalz wird bei der Behandlung mit $AgNO_3$ schwarz; das sehr leicht lösliche und in großen Kristallen anschießende Natriumsalz gibt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag, der sich rasch in Ag_2S verwandelt, wobei die Fl. stark sauer wird. Maumené.

Chlor und *Brom* oxydieren die Thiosulfate zu Sulfaten nach: $Na_2S_2O_3 + 8Cl + 5H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl$. Fordos u. Gélis (*J. B.* **1847** u. **1848**, 950). Nach Lunge (*Ber.* **12**, (1879) 404; *J. B.* 1879, 1150) verläuft die Reaktion unter den Versuchsbedingungen in der Technik im allgemeinen unter B. von Tetrathionat nach: $2Na_2S_2O_3 + 2Cl = Na_2S_4O_6 + 2NaCl$, daneben auch nach der Gleichung von Fordos und Gélis; intermediär entsteht auch Trithionat unter Schwefelausscheidung. Vgl. bei $H_2S_4O_6$, S. 604. — Bei der Oxydation zu Sulfat durch Br werden 150.0 Kal. frei. Berthelot (*Compt. rend.* **106**, (1888) 773, 925, 971; *Ber.* 22, (1889) R. 318).

Auch mit *Chloraten, Bromaten, Hypochloriten, Hypobromiten und Hypojoditen* entstehen Sulfate. Vgl. FEIT u. KUBIERSCHKY (*Chem. Ztg.* **1891**, 351; *J. B.* **1891**, 2396); ferner LUNGE (bei $H_2S_4O_6$, S. 604). — Jodsäure oxydiert zu Tetrathionat. SONSTADT (*Chem. N.* **26**, (1872) 98; *J. B.* **1872**, 181). Nach RIEGLER (*Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 308; *C.-B.* **1896**, 2, 362) verläuft die Reaktion nach: $6Na_2S_2O_3 + 6HJO_3 = 3Na_2S_4O_6 + 5NaJO_3 + NaJ + 3H_2O$. Für so einfach, wie RIEGLER annimmt, hält WALKER (*Americ. J. sci. (Sill.)* [4] **4**, (1897) 235; *C.-B.* **1897**, 2, 805) die Reaktion nicht; vielmehr ist dieselbe in hohem Grade abhängig von der Versuchsdauer, der Verdünnung und der Masse.

g) *Verhalten gegen Salpetersäure, Königswasser, Chromsäure.* — Salpetersäure, Königswasser usw. oxydieren zu H_2SO_4. — Mit wäßriger Chromsäure bildet sich sogleich, mit $K_2Cr_2O_7$ erst beim Kochen eine Fällung von chroms. Chromoxyd (vgl. bei Chrom); neutrales K_2CrO_4 wird nicht zersetzt. SLATER (*Chem. Gaz.* **1855**, 369; *J. B.* **1855**, 306). — Mit Chromsäurelösung entsteht bei gewöhnlicher Temperatur kaum merkliche Färbung, beim Erhitzen braune Färbung (Unterschied von Pentathionsäure, welche auch beim Erhitzen klar bleibt). J. MYERS (*J. prakt. Chem.* **108**, (1869) 23). Nach DIEHL (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 306) verläuft die Reaktion nach: $8H_2CrO_4 + 3H_2S_2O_3 + 7H_2O = 6H_2SO_4 + 4Cr_2(OH)_6$. Nach LONGI (*Gazz. chim. ital.* **26**, (1896) 2, 119; *C.-B.* **1896**, 1, 886) entspricht die Hauptreaktion der Gleichung: $2H_2CrO_4 + 6H_2S_2O_3 = 3H_2S_4O_6 + Cr_2(OH)_6 + 2H_2O$; die Nebenreaktion der Gleichung: $3H_2S_4O_6 + 14H_2CrO_4 + 16H_2O = 12H_2SO_4 + 7Cr_2(OH)_6$. Sowohl Thiosulfat als auch Tetrathionat entwickeln in Ggw. von HCl oder H_2SO_4, noch besser in Ggw. von Chromisalzen H_2S. Bei Abwesenheit von Säuren reagieren $K_2Cr_2O_7$ und $Na_2S_2O_3$ nur wenig. LONGI. — Mit Chromaten entstehen bei Anwesenheit von H_2O_2 $Cr(OH)_3$ und Chromisalze. FAKTOR (*Pharm. Post* **34**, 485; *C.-B.* **1901**, 2, 878).

h) *Verhalten gegen Kaliumpermanganat.* — $Na_2S_2O_3$ wird durch $KMnO_4$ nach STINGL u. MORAWSKI (*Ber.* **11**, (1878) 1933; *J. B.* **1878**, 275; *Ber.* **18**, (1885) R. 372) unter Ausschluß freier Mineralsäuren, nach HÖNIG u. ZATZEK (*Ber.* **16**, (1883) 2660; **19**, (1886) 229; *Monatsh.* **6**, (1885) 492; **7**, (1886) 48) in der Kochhitze nur in alkalischer Lösung, nach GLÄSER (*Monatsh.* **6**, (1885) 329; **7**, (1886) 651; *Ber.* **20**, (1887) 116) bei genügender Konzentration der Permangatlösung (1 ccm = 0.05996 g $KMnO_4$) auch in neutraler Lsg. vollständig zu Sulfat unter Fällung des Mangans oxydiert. — Die Reaktion verläuft quantitativ nach: $2KMnO_4 + Na_2S_2O_3 = K_2SO_4 + Na_2SO_4 + Mn_2O_3$. BRÜGELMANN (*Ber.* **17**, (1884) 65). — In saurer und alkal. Lsg. findet Oxydation zu Sulfat und Dithionat statt. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 53; *C.-B.* **1893**, 1, 315). — In essigsaurer Lsg. ist die Oxydation unvollständig; es entsteht neben H_2SO_4 Dithionsäure und $KH_3Mn_3O_8$ (nicht $KH_3Mn_4O_{10}$, wie STINGL u. MORAWSKI annehmen). HÖNIG u. ZATZEK (*Monatsh.* **4**, (1883) 738; *Ber.* **16**, (1883) 2661). Vgl. Bd. III, Abt. 2.

i) *Verhalten gegen Wasserstoffperoxyd.* — Bei Einwirkung von H_2O_2 auf $Na_2S_2O_3$ in wss. Lsg. verläuft die Reaktion für den Fall, daß das entstehende NaOH sofort neutralisiert wird, nach: $2Na_2S_2O_3 + H_2O_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaOH$; wird das NaOH nicht neutralisiert, so entsteht intermediär Dithionsäure und daraus H_2SO_4, nach: $2Na_2S_2O_3 + 7H_2O_2 = 2Na_2SO_4 + H_2S_2O_6 + 6H_2O$; $H_2S_2O_6 + H_2O_2 = 2H_2SO_4$. NABL (*Ber.* **33**, (1900) 3554; *C.-B.* **1901**, 1, 294; *Monatsh.* **22**, (1901) 737; *C.-B.* **1901**, 2, 1037). In einer früheren Mitteilung (*Ber.* **33**, (1900) 3093; *C.-B.* **1900**, 2, 1227) hatte NABL angenommen, daß in stets neutral gehaltener Lsg. eine basische Verbindung, vielleicht $S_2H . OH$, entstehe, deren Eigenschaften er beschreibt; doch widerruft er a. a. O. diese Angaben. — Wenn $Na_2S_2O_3$ und H_2O_2 in dem Molekularverhältnis 1 : 2 aufeinander

einwirken, so entsteht ein neutrales äquimolekulares Gemisch von Sulfat und Trithionat nach: $3Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 = 2Na_2S_3O_6 + 2NaOH + 3H_2O$; $Na_2S_2O_3 + 2NaOH + 4H_2O_2 = 2Na_2SO_4 + 5H_2O$. Tetrathionat entsteht (gegen die Angaben NABL's) nicht. WILLSTÄTTER (*Ber.* **36**, (1903) 1831; *C.-B.* **1903**, 2, 186).

k) *Verhalten gegen Arsenite, Antimonite, Stannite, Phosphite, Hypophosphite, Nitrite.* — Thiosulfate werden in alkalischer Lösung von Arseniten, Antimoniten und Stanniten reduziert zu Sulfiten unter Bildung von Sulfoxyarsenat und -antimonat und Sulfostannat. Phosphite, Hypophosphite und Nitrite reduzieren nicht. WEINLAND u. GUTMANN (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 409; *C.-B.* **1898**, 2, 882). Vgl. MAC CAY (*Chem. N.* 78, (1898) 209; *C.-B.* **1898**, 2, 1197).

l) *Verhalten gegen Phosphorpentachlorid; Chlorschwefel.* — PCl_5 bildet mit bei 100° getrocknetem (aber dennoch nicht wasserfreiem, vgl. dagegen PAPE, S. 576) Bleithiosulfat HCl, SO_2, $PbCl_2$, $SOCl_2$, PCl_5 und eine S, P und Cl enthaltende Substanz, wahrscheinlich $PSCl_3$. Bei Behandlung der Zersetzungsprodukte mit Wasser entsteht keine H_2SO_4 und keine H_3PO_3. BUCHANAN (*Ber.* **3**. (1871) 485). — Bei Einw. von SCl_2 oder S_2Cl_2 auf $K_2S_2O_3$ konnte als schwefelreichste Verbindung nur $K_2S_4O_6$ erhalten werden. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **1**, (1881) Nr. 2; *J. B.* **1881**, 167).

m) *Verhalten gegen Wasserstoff, Schwefel, Kohle; gegen Metalle.* — Beim Glühen mit einem Reduktionsmittel (H, S oder Kohle) werden die Thiosulfate zu Sulfiden reduziert. — Auch durch Metalle werden Sulfide, bzw. in saurer Lsg. H_2S gebildet: Mit Zink und HCl findet Schwefelwasserstoffentwicklung statt, VOHL (*Ann.* **96**, (1855) 237; *J. B.* **1855**, 304); erkennbar noch bei einem Gehalt von $^1/_{500000}$ Salz. REYNOLDS (*Chem. N.* 8, (1863) 283; *J. B.* **1863**, 670). — Kupferpulver mit in seinem Kristallwasser geschmolzenem Natriumthiosulfat zum Sieden erhitzt (auf 115°), bildet Cu_2S und Na_2SO_3 nach: $Na_2S_2O_3 + 2Cu = Cu_2S + Na_2SO_3$. In wss. Lsg. findet bei 120° kaum, bei 170° ziemlich langsam Zersetzung statt. MERZ u. WEITH (*Zeitschr. Chem.* **12**, (1869) 241). — Durch Natriumamalgam werden die Alkalithiosulfate in Sulfide und Sulfite übergeführt nach: $Na_2S_2O_3 + 2Na = Na_2S + Na_2SO_3$. SPRING (*Ber.* **7**, (1874) 1161). — Bei der Behandlung mit Al in Ggw. von NaOH oder KOH liefern Alkalithiosulfate Sulfide nach: $M_2S_2O_3 + 2NaOH + 2H = M_2SO_3 + Na_2S + 2H_2O$. DE KONINCK (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 26; *Ber.* **20**, (1887) R. 397). Vgl. S. 406. — $Na_2S_2O_3$ gibt mit Magnesiumband zum Sieden erhitzt $Mg(OH)_2$ und $Mg(SH)_2$ nach: $Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$; $Na_2S_2O_3 + H_2 = H_2S + Na_2SO_3$; $Mg(OH)_2 + 2H_2S = Mg(SH)_2 + 2H_2O$. Mit Eisenpulver (ferrum limatum), Silberblech, Kupferhobelspänen und Bleifolien entsteht beim Erhitzen das betreffende schwarze Sulfid, mit Wismut braunschwarzes Bi_2S_3; Cadmium färbt die Flüssigkeit gelb. ROSE's Metall gibt beim Erwärmen schwarze Flocken von Blei und Bi_2S_3; beim Kochen mit NaOH entsteht unter Gelbfärbung ein Sulfid. FAKTOR. Die essigsaure Lsg. gibt auf Zusatz von Mg unter Erwärmung H- und H_2S-Entw., während sich nicht mehr S ausscheidet als aus der kalten Lösung. MATTHIEU-PLESSY.

n) *Verhalten gegen Metallsalze.* α) *Allgemeines.* — Versetzt man die Lsg. eines Metallsalzes mit Alkalithiosulfat, so entsteht l. oder unl. Metallthiosulfat, welches sich fast durchweg in überschüssigem Alkalithiosulfat zu einem Doppelsalz bzw. einem komplexen Salz löst. Diese Lösungen zeigen, je nach der Natur des betr. Metalls, in wss. Lsg. einen verschiedenen Grad der Beständigkeit: manche zersetzen sich schon bei gew. Temperatur, andere beim Erwärmen mehr oder weniger schnell unter Abscheidung von Sulfid, andere sind beständig (vgl. bei Tetrathionsäure (S. 604) und die Einzelheiten bei den betr. Metallen). — Säuert man die Lsg. an, so kann das Metallsulfid gefällt werden.

worauf die Anwendung bes. des $Na_2S_2O_3$ in der Analyse beruht (vgl. unter VII, S. 586). — Sämtliche durch H_2S aus saurer Lsg. fällbare Metalle werden auch durch Thiosulfate aus kochender, mit HCl angesäuerter Lsg. gefällt. SLATER. — Eine Ausnahme bilden Pb und teilweise Cd (?). Die alkalischen Erden werden auf Zusatz von NH_3 als Thiosulfate gefällt; bei längerem Kochen tritt Zersetzung in Sulfat und Sulfit ein. ORLOWSKY (*J. russ. phys. Ges.* **1883**, [1] 32; *Ber.* **16**, (1883) 807). — Versetzt man die Lsg. von $Na_2S_2O_3$ mit einem Metallsalz und kocht die neutrale oder schwach angesäuerte Flüssigkeit, so hängt es von dem betreffenden Metall ab, welche Zersetzungsprodd. entstehen: Bildet dasselbe keine Schwefelverbindung, so fällt es als Hydroxyd. Bildet das betreffende Metall ein in verdünnter Säure unlösliches Sulfid (Cu, Ag). so entsteht H_2SO_4 und Fällung als Sulfid. Erfährt das Metalloxyd eine Reduktion (Cupri- zu Cuprosalz) oder ist $Na_2S_2O_3$ im Ueberschuß, so entsteht Tetrathionsäure. Bei einigen Metallen (As, Sb, Sn) erhält man einen Nd. von Metallsulfid und Schwefeldioxydentwicklung; die Flüssigkeit enthält aber nur sehr wenig H_2SO_4, mitunter kaum merkliche Spuren, hingegen viel Tetrathionsäure, in einigen Fällen auch erhebliche Mengen von Pentathionsäure. (Vgl. auch S. 604). VORTMANN (*Ber.* **22**, (1889) 2309). — Nach NORTON (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 223) verläuft die Einw. von überschüssigem $Na_2S_2O_3$ auf Metallsalzlsgg. unter Druck bei 140 bis 200° folgendermaßen: Pb, Hg, As, Cu, Cd, Sb und Bi werden vollständig als Sulfide gefällt, Mn nur teilweise, As aus Arsenat ohne Zusatz von Säure anscheinend überhaupt nicht. Sn fällt nicht als Sulfid, sondern gibt einen schmutzig weißen Nd. unbekannter Zus. Die Salze von Al, Cr, Ti, Zr und Th werden vollständig als Hydroxyde gefällt, von Be nur unvollständig, die von Se und Te werden unter Abscheidung der Elemente reduziert. Ba, Sr, Ca geben weiße Ndd. in einer hellgelben Lsg., Mg gibt keinen Nd.; Salze von Mo, V und U geben dunkelgefärbte Flüssigkeiten; Thalliumsalze eine weiße schwammige, stark zusammenpreßbare Masse, diejenigen von Au und Pt schwach dunkle Ndd. in dunkelgefärbten Flüssigkeiten.

β) *Spezielles.* — *Ferrisalze* geben in der Kälte vorübergehend eine violette oder schwarzrote Färbung (wahrscheinlich infolge vorübergehender Bildung des unbeständigen Ferrithiosulfates), LENZ (*Ann.* **40**, (1841) 101); SCHIFF (*Ann.* **111**, (1859) 366; *J. B.* **1859**, 209); bei Ggw. von Ammoniak eine dunkelrote Färbung, CLAËSSON (*Ber.* **14**, (1881) 412). Nach einiger Zeit wird die Fl. farblos und enthält dann $FeCl_2$ und Tetrathionat: $2Na_2S_2O_3 + 2FeCl_3 = 2NaCl + 2FeCl_2 + Na_2S_4O_6$. Bei 40 bis 45° entsteht direkt Tetrathionat. POPP (*Zeitschr. Chem.* [2] **6**, (1870) 330). — *Mercurisalze*, nicht im Ueberschuß angewandt, erzeugen einen weißen Nd. von HgS_2O_3, der bald gelb, braun, dann unter Abscheidung von HgS schwarz wird, besonders schnell beim Kochen. Sind die Mercurisalze im Ueberschuß vorhanden, so bleibt der entstehende weiße Nd. auch beim Kochen unverändert und besteht aus einer Verbindung von HgS mit dem entsprechenden Mercurisalz. In beiden Fällen enthält die Fl. freie H_2SO_4. $Hg(CN)_2$ macht die Lsg. des $Na_2S_2O_3$ stark alkal., gibt aber, gleichgültig ob dasselbe oder das Thiosulfat im Ueberschuß vorhanden ist, keinen Nd. und auch beim Kochen nur sehr geringe Mengen von HgS. Auf Zusatz von Säure entsteht ein weißer Nd., wie vorstehend erwähnt. H. ROSE. — Nach WACKENRODER u. L. A. BUCHNER (*Repert.* 71, 24) gibt $Hg(NO_3)_2$ einen reichlichen, zitronengelben, flockigen Niederschlag, der sich mit überschüssigem $Hg(NO_3)_2$ gelbweiß färbt. — Eine Lösung von HgJ, FIELD; $HgCl_2$, FLECK (*J. prakt. Chem.* **99**, (1866) 247) in $Na_2S_2O_3$ gibt bei mäßigem Erwärmen eine Ausscheidung von Zinnober. — Nach SCHNAUSS (*Arch. Pharm.* [3] **6**, (1875) 411; *J. B.* **1875**, 225) bildet sich mit HgCl kein HgS, sondern teilweise Hg, teilweise die lösliche Ver-

bindung $HgNaS_2O_3$. — Beim Erwärmen der Lösung von HgCl in $Na_2S_2O_3$ entsteht ein schwarzer Nd.; erwärmt man diese Lösung mit $AuCl_3$ zum Sieden, so scheidet sich Hg und Au_2S_3 ab, im Filtrat kann $HgCl_2$ (aus HgCl) bestimmt werden: $2AuCl_3 + 3Hg_2Cl_2 + 3Na_2S_2O_3 = 6HgCl_2 + Au_2S_3 + 3Na_2SO_3$. Mercurioxyd gibt, mit $Na_2S_2O_3$ erwärmt, schwarzes Sulfid; rotes Quecksilbersulfid nimmt eine feurigere Farbe an. FAKTOR (*Pharm. Post* **38**, (1905) 219; *C.-B.* **1905**, 1, 1524). — *Silbernitrat* gibt einen weißen Niederschlag, der schnell gelb, dann braun, dann unter Abscheidung von Ag_2S schwarz wird, besonders schnell in der Hitze, während die Flüssigkeit freie H_2SO_4 enthält. Die Reaktion verläuft nach: $Na_2S_2O_3 + 2AgNO_3 = 2NaNO_3 + Ag_2S_2O_3$; $Ag_2S_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + Ag_2S$. H. ROSE. — Die Umsetzung in Ag_2S und H_2SO_4 neben $NaNO_3$ entwickelt 23 Kal., wobei etwa 20 Kal. auf die Zersetzung des anfänglich gebildeten $Ag_2S_2O_3$ fallen. FOGH (*Compt. rend.* **110**, (1890) 709; *Ber.* **23**, (1890) R. 315).

Bei Gegenwart freier Säure verhalten sich Hg-, Ag-, Au- und Pt-Salze gegen Thiosulfatlösungen wie gegen H_2S. LEA (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **44**, (1867) 222; *J. B.* **1867**, 836). — Ag_2O wirkt auf $Na_2S_2O_3$ nicht so ein, daß einfach S gegen O ausgetauscht wird, sondern in folgenden drei Phasen: 1. $Na_2S_2O_3 + Ag_2O = Ag_2S_2O_3 + Na_2O$; 2. $Ag_2S_2O_3 = Ag_2S + SO_3$; 3. $SO_3 + Na_2O = Na_2SO_4$. Demnach sind die „Dithionite", $R_2S_2O_3$, nicht als „Thiosulfate", d. h. Sulfate, in welchen O gegen S ausgetauscht ist, aufzufassen. GEUTHER (*Ann.* **226**, (1884) 232; *Ber.* **17**, (1884) R. 602); VAUBEL (*Ber.* **22**, (1889) 1692). — *Rutheniumsesquioxyd*, Ru_2O_3, erzeugt, mit HCl zum Sieden erhitzt und mit NH_3 übersättigt, in Thiosulfatlösungen in der Hitze eine rosenrote bis karminrote, in konzentrierten Lösungen fast schwarze, bei $^1/_{25000}$ $Na_2S_2O_3$ noch lachsrote Färbung. LEA. — *Thalliumsalze* geben in alkalischer Lösung mit $Na_2S_2O_3$ einen weißen Niederschlag, der sich beim Kochen unter Braunfärbung der Flüssigkeit löst. Auf Zusatz von HCl, H_2SO_4 oder CH_3COOH scheidet sich braunschwarzes Thallosulfid, Tl_2S, aus. Heiße Thallium- und $Na_2S_2O_3$-Lösungen geben eine braune Flüssigkeit; TlCl ist leicht löslich, TlBr viel weniger löslich und TlJ unlöslich in $Na_2S_2O_3$-Lösungen (Unterschied von AgJ). — $Tl_2Cr_2O_7$ löst sich in $Na_2S_2O_3$-Lösung zu gelbem Tl_2CrO_4; beim Erwärmen der Lsg. von $Tl_2Cr_2O_7$ in $Na_2S_2O_3$ mit NH_4Cl scheidet sich $Cr(OH)_3$ aus. FAKTOR (*Pharm. Post* **38**, (1905) 219; *C.-B.* **1905**, 1, 1524).

$BeSO_4$ wird zu $BeS_2O_3,11H_2O$; $UO_2(NO_3)_2$ zu $UO_2S_2O_3$; $(NH_4)_2MoO_4$ zu MoO_3 und $MoO_2,3H_2O$; Na_2WO_4 beim Erwärmen und bei Ggw. von wenig HNO_3 zu einem Gemenge von WO_2,WO_3 und W_2O_7. Bei Anwesenheit von H_2O_2 geben Mangansalze einen braunen Nd. von Hydroxyd, Kobaltsalze einen schwarzen, Nickelsalze einen blaßgrünen Niederschlag. FAKTOR (*Pharm. Post* **34**, (1901) 485; *C.-B.* **1901**, 2, 878).

o) *Verhalten gegen Kaliumcyanid.* — Dasselbe führt Thiosulfat beim Erwärmen in Rhodanid über. v. PECHMANN u. MAUCK (*Ber.* **28**, (1895) 2377).

p) *Verhalten gegen Chinon.* — Es wird durch Thiosulfatlösungen reduziert zu Chinhydron und Hydrochinon. FAKTOR (*Pharm. Post.* **34**, (1901) 485); *C.-B.* **1901**, 2, 878).

q) Verhalten gegen *Bromäthyl* vgl. unter Konstitution, S. 585.

3. *Doppelsalze und komplexe Salze.* — Thioschwefelsäure besitzt große Neigung, Doppelsalze bzw. komplexe Salze zu bilden. Die wäßrigen Alkalithiosulfate lösen infolgedessen in der Kälte sehr viele Oxyde und unlösliche Salze von Metallen auf, z. B. AgCl, HERSCHEL, AgBr, AgJ, HgJ_2, Cuproverbindungen, Wismutsalze, $PbSO_4$ usw. Die Auflösung von AgCl und AgBr in Thiosulfatlösungen ist eine exothermische, die von AgJ eine endothermische Reaktion. FOGH (*Compt. rend.* **110**, (1890) 709; *Ber.* **23**, (1890) R. 315). S. bei den einzelnen Metallen. — In festem Zustande erhält man die Doppelverbb. durch Einw. von

konz. $Na_2S_2O_3$-Lösungen auf konz. Metallthiosulfatlösungen bzw. die Metallsalze anderer Säuren (bzw. durch Zusammenreiben unter W.) und ev. Fällung mit Alkohol. Vgl. JOCHUM (*Inaugural-Dissertation, Berlin,* 1885; *C.-B.* 1885, 642; *J. B.* 1885, 392); VORTMANN u. PADBERG (*Ber.* 22, (1889) 2637); VORTMANN (*Monatsh.* 9, (1888) 165); FOCK u. KLÜSS (*Ber.* 24, (1891) 1351 und 3016). — Vgl. außerdem bei den einzelnen Metallen und über Alkali-Cu-Thiosulfate: RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, (1842) 321); KESSEL (*Ber.* 10, (1877) 1677 u. 2000; 11, (1878) 1581); COHEN (*J. Chem. Soc.* 51, (1887, 1) 38; *Ber.* 20, (1887) R. 162); LENZ (*Ann.* 40, (1841) 99); RUSSELL (*Chem. Ztg.* 9, (1885) 233); C. u. J. BHADRUI (*Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 1; *C.-B.* 1898, 2, 268); MUTHMANN u. STÜTZEL (*Ber.* 31, (1898) 1732; *C.-B.* 1898, 2, 410); VORTMANN (*Monatsh.* 9, (1888) 156); ROSENHEIM u. STEINHÄUSER (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 81); — über Doppelsalze von $Na_2S_2O_3$ und ammoniakalischen Kupfer- und Silbersalzen: SCHUTTE (*Compt. rend.* 42, (1856) 1267); PELTZER (*Ann.* 126, (1863) 325; 128, (1863) 187); SCHWICKER (*Ber.* 22, (1889) 1733); SHINN (*J. Americ. Chem. Soc.* 26, (1904) 947); — über Doppelsalze von Alkalithiosulfaten mit AgCl, $AgNO_3$: HERSCHELL; H. ROSE; SCHWICKER; COHEN; BARTH (vgl. unten); mit AgJ, CuJ, PbJ_2: BRUN (*Compt. rend.* 114, (1892) 667; *J. B.* 1892, 798); mit HgJ_2: EDER u. ULM (*Monatsh.* 3, (1882) 197; *Ber.* 15, (1882) 1337); ROSENHEIM u. STEINHÄUSER (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 103); — über Alkali-, Erdalkali- und Metall-Wismutdoppelsalze: CARNOT (*Compt. rend.* 83, (1876) 338; *Chem. N.* 34, (1876) 119; *J B.* 1876, 266).

Von ROSENHEIM u STEINHÄUSER wurden speziell genauer untersucht die Vereinigungsprodd. der Alkalithiosulfate mit denjenigen des einwertigen Cu und Ag, für welche nicht mit Bestimmtheit zu beweisen ist, ob dieselben Doppelverbb. oder komplexe Salze sind. Die K- und NH_4-haltigen Doppelverbb. sind verhältnismäßig einfach zusammengesetzt, anscheinend als Grundformen dieser Verbb. zu betrachten. Die Na-doppelsalze sind trotz ihrer äußerlich ganz gleichen Form und gleichen Rkk. meist sehr kompliziert zusammengesetzt, jedenfalls nicht chem. Verbb., und werden am besten als feste Lsgg. von Cupro- bzw. Silberthiosulfat angesehen. — Man kennt mit Sicherheit: $3Ag_2S_2O_3,5K_2S_2O_3$ — $Ag_2S_2O_3,3K_2S_2O_3.2H_2O$ — $Cu_2S_2O_3,K_2S_2O_3,2H_2O$ — $Cu_2S_2O_3,2K_2S_2O_3$ — $Cu_2S_2O_3,2K_2S_2O_3,2H_2O$ — $Cu_2S_2O_3,(NH_4)_2S_2O_3,2H_2O$ — $Cu_2S_2O_3,2(NH_4)_2S_2O_3,1^1/_2H_2O$ — $Ag_2S_2O_3,Na_2S_2O_3$ — $Ag_2S_2O_3,2Na_2S_2O_3,2H_2O$ — $Cu_2S_2O_3,Na_2S_2O_3,2H_2O$ — $4Cu_2S_2O_3,3Na_2S_2O_3,6H_2O$ — $5Cu_2S_2O_3,4Na_2S_2O_3.8H_2O$. — Die Doppelverbb. sind meistens weit beständiger als die einfachen Thiosulfate der entsprechenden Metalle. Beim Kochen scheidet sich Metallsulfid aus und die Lösung enthält oft Alkalitrithionat nach: $2AgKS_2O_3 = Ag_2S + K_2S_3O_6$. (Aus dem Hg-Na-Thiosulfat wurde auf diese Weise das Natriumtrithionat erhalten). Auch $H_2S_4O_6$ bzw. H_2SO_4 können entstehen. — Hierbei tritt bald eine Grenze ein und nur, wenn man das gebildete Metallsulfid durch Filtration entfernt, schreitet bei erneutem Kochen die Zersetzung fort. Diese Grenze erklärt sich dadurch, daß trithionsaures Metall beim Kochen mit Metallsulfid Thiosulfat bildet, (vgl. unter Trithionsäure, S. 603). SPRING (*Ber.* 7, (1874) 1159). — Ueber die Färbung metallischer Oberflächen durch Thiosulfatdoppelsalze vgl. GIRARD (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 6, 464; *C.-B.* 1904, 1, 253).

V. *Konstitution.* — ODLING schlug ursprünglich die Formel $H.O.SO_2.S.H$ vor, nachdem schon KÖNE (*Bull. Acad. Belg.* 10, 52) die hypothetische wasserfreie Säure als SO_2S, Schwefeltrioxyd, in dem 1 At. O durch S ersetzt sei, betrachtet hatte. — Eine auf die angebliche Nichtexistenz wasserfreier Thiosulfate gegründete Ansicht, daß die Thioschwefelsäure eine einbasische Säure von der Formel $H.HSO_2(H_2S_2O_3 + H_2O = 2H_2SO_2)$ sei, (welche übrigens ODLING (*J. Chem. Soc.* [2] 7, (1869) 256) später trotzdem für annehmbar und wegen der Eigenschaft des thioschwefelsauren Chinins, gleich den Halogensalzen dieses Alkaloids nicht zu fluoreszieren, für wahrscheinlich hielt), erscheint jedoch nach der Darstellung wasserhaltiger Thiosulfate (vgl. S. 576), sowie wegen der leichten Spaltbarkeit der Säure und ihrer Neigung, Doppelsalze zu bilden, nicht zulässig. SCHORLEMMER (*J. Chem. Soc.* [2] 7, (1869) 254); WILLIAMSON (*J. Chem. Soc.* [2] 7, (1869) 259). Ersterer zog daher die zuerst von ODLING gegebene Formel $H.O.SO_2.S.H$ vor. BLOMSTRAND (*Chemie d. Jetztzeit, Heidelberg* 1869, 258) hält diese Auffassung für weniger geeignet, da die Thioschwefelsäure nähere Beziehungen zur schwefligen als zur Schwefelsäure hat. — Auch BUCHANAN (*Ber.* 3, (1870) 485) schließt aus dem Verhalten des unterschwefligs. Bleis gegen PCl_5 (s. unten), daß dieselbe unrichtig sei, da die Thioschwefelsäure, wenn ihre Konstitution durch $HO.SO_2.SH$ auszudrücken wäre, notwendig bei dieser Zersetzung Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, liefern müßte, welches bei Einwirkung von Wasser Schwefelsäure bilden würde, was aber nicht der Fall ist. — In diesen Versuchen sieht BLOMSTRAND (*Ber.* 3, (1870) 960) eine Stütze für seine Ansicht, daß die Thioschwefelsäure vielleicht die Konstitution $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>\overset{VI}{S}\!\begin{matrix}=O\\=S\end{matrix}$ haben könnte;

dagegen spricht die Darstellung der toluylthioschwefelsauren Salze nach der Gleichung $\overset{VI}{C_7H_7SO_2Cl} + 2\overset{II}{KSH} = KCl + H_2S + C_7H_7\overset{VI}{S}O_2.\overset{II}{S}K$ für die Formel $\overset{VI}{S}O_2 \begin{smallmatrix}-\overset{II}{SH}\\-OH\end{smallmatrix}$. Jedenfalls besitzt der Schwefel nach Blomstrand eine wechselnde Valenz. — Gegen diese Annahme der wechselnden Valenz wendet sich Spring (*Ber.* **6**, (1873) 1110; **7**, (1874) 1157; *Bull. Acad. Belg.* **1873**, August; **1874**, Januar und Juli; **1875**, 13; *J. B.* **1875**, 163) auf Grund der Reaktionen zwischen K_2S und Benzolsulfochlorid: 1) $C_6H_5SO_2Cl + K_2S = C_6H_5SO_2K + KCl + S$. — 2) $C_6H_5SO_2K + S = C_6H_5S_2O_2K$. Danach muß die Thioschwefelsäure als eine Verbindung des Radikals SO_3H angesehen werden: $K-\overset{II}{S}-\overset{II}{S}-O-O-O-K$. — Die Nichtbildung von Sulfurylchlorid (vgl. Buchanan, oben) bei der Einwirkung von PCl_5 auf Thiosulfate widerspricht dieser Annahme nicht; dagegen wird dieselbe gegen die Ansicht von Michaelis (*Ann.* **170**, (1873) 36), daß $H_2S_2O_3$ weder zu H_2SO_4 noch zu H_2SO_3 in Beziehung stehe, gestützt durch die Bildung von $(NH_4)_2S_2O_3$ aus $(NH_4)_2SO_4$ und P_2S_5. — Auch Mendelejeff (*Ber.* **3**, (1870) 870) nimmt in $H_2S_2O_3$ eine Sulfogruppe SO_3H an, indem er sie als Derivat des Typus H_2S betrachtet: $S\begin{smallmatrix}-SO_3H\\-H\end{smallmatrix}$ (vgl. Polythionsäuren, Konstitution, S. 591).

Drechsel (*J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 20; *J. B.* **1871**, 212) hielt die Existenz zweier *isomerer* Thioschwefelsäuren für möglich: $(\overset{VI}{S}\,O\,\overset{II}{S})\begin{smallmatrix}<OH\\<OH\end{smallmatrix}$ (symmetrisch) und $(\overset{IV}{S}\,O_2)\begin{smallmatrix}<SH\\<OH\end{smallmatrix}$ (asymmetrisch).

Entscheidend zugunsten der asymmetrischen Formel $SO_2\begin{smallmatrix}-SH\\-OH\end{smallmatrix}$ sind die Versuche Bunte's (*Ber.* **7**, (1874) 646), wonach aus Thiosulfat und Bromäthyl äthylthioschwefelsaures Natrium entsteht nach: $SO_2\begin{smallmatrix}-SMe\\-OMe\end{smallmatrix} + BrC_2H_5 = MeBr + SO_2\begin{smallmatrix}-SC_2H_5\\-OMe\end{smallmatrix}$; dieses entwickelt mit HCl Merkaptan unter B. von H_2SO_4 nach: $SO_2\begin{smallmatrix}-SC_2H_5\\-OMe\end{smallmatrix} + H_2O = SO_2\begin{smallmatrix}-OH\\-OMe\end{smallmatrix} + H.S.C_2H_5$. Durch Oxydation des äthylthioschwefelsauren Natriums werden H_2SO_4 und Aethylsulfosäure gebildet. Hiernach muß $H_2S_2O_3$ eine SH-Gruppe enthalten entsprechend der Formel $SO_2\begin{smallmatrix}-SH\\-OH\end{smallmatrix}$. — Durch die Darstellung von zwei möglicherweise isomeren Kaliumnatriumthiosulfaten von Schwicker (*Ber.* **22**, (1889) 1733) würde die Bunte'sche Ansicht gestützt werden. Bei der Untersuchung der Konstitution derselben nach dem Verfahren von Bunte erhielt Schwicker für das aus $NaKSO_3$ und $(NH_4)_2S_5$ dargestellte Salz $NaKS_2O_3,2H_2O$ die Verbindung $KC_2H_5S_2O_3$, entsprechend der Konstitution $SO_2\begin{smallmatrix}-OK\\-SNa\end{smallmatrix},2H_2O$; für das aus $KNaSO_3$ und $(NH_4)_2S_5$ dargestellte Salz $KNaS_2O_3,2H_2O$ die Verbindung $NaC_2H_5S_2O_3$, entsprechend der Formel $SO_2\begin{smallmatrix}-ONa\\-SK\end{smallmatrix},2H_2O$, doch bezweifelt Schwicker selbst die absolute Zuverlässigkeit dieser Schlüsse (vgl. Bd. II, 1, 464). — Aus der Tatsache, daß die Alkalithiosulfate selbst in essigsaurer Lösung eine genügende Stabilität zeigen, um den Sulfaten an die Seite gestellt werden zu können, schließt Mathieu-Plessy (*Compt. rend.* **101**, (1885) 59; *J. B.* **1885**, 392), daß $H_2S_2O_3$ als eine substituierte H_2SO_4 aufgefaßt werden muß. — Walden (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 536; *J. B.* **1887**, 312) bestätigt aus den Beobachtungszahlen über das molekulare Leitungsvermögen des Magnesiumsalzes die Formel $SO_2\begin{smallmatrix}-SH\\-OH\end{smallmatrix}$.

Nach Gutmann (*Ber.* **38**, (1905) 1728) läßt sich mit der asymmetrischen Formel des Natriumthiosulfates $SO_2\begin{smallmatrix}-SNa\\-ONa\end{smallmatrix}$ seine Reduktion zu Sulfit durch Arsenit (vgl. unter IV, B, k, S. 581) schlecht vereinigen; diese Reaktion leitet vielmehr zur Annahme der Formel $O.\overset{II}{S}.\overset{VI}{S}(OH)_2$. — Das Silbersalz $Ag_2S_2O_3,2Na_2S_2O_3$, betrachtet Barth (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 176; *C.-B.* **1892**, 1, 921) nach Untersuchungen über das elektrische Leitungsvermögen als das einer dreibasischen Säure $H_3(NaAg_2S_6O_9)$.

VI. *Analytisches.* A. *Nachweis.* 1. *Fällungsreaktionen.* a) *Mit Silbernitrat.* — Vgl. S. 583. — b) *Mit Baryumchlorid.* — $BaCl_2$ erzeugt in genügend konzentrierten Lsgg. allmählich eine weiße, kristallinische, in kaltem W. schwer lösliche Fällung. 1 T. löst sich in 480 T. Wasser von 18°, Autenrieth u. Windaus (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 290), in 452 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Furminieux (Koninck-Meineke, *Mineralanalyse* **1904**, Bd. 2, 431). — c) *Mit Strontiumchlorid.* — Strontiumsalze bilden nur in sehr konzentrierten Lsgg. einen großen, kristallinischen, in Wasser leicht löslichen Niederschlag. 1 T. löst sich in 3.7 T. Wasser von 18°. Autenrieth u. Windaus. — d) *Mit Bleisalzen.* — $Pb(CH_3CO_2)_2$ und $PbCl_2$ fällen weißes PbS_2O_3, löslich in überschüssigem Thiosulfat und in Alkalihydraten. PbS_2O_3 geht in der Kälte langsam, beim Kochen direkt

in ein graues Gemisch von PbS und $PbSO_4$ über. — e) *Manganochlorid und Zinksalze* geben keinen Niederschlag (Unterschied von Sulfiden, vgl. S. 422).

2. *Farbenreaktionen.* a) *Mit Ferrichlorid.* — Die Lösung färbt sich vorübergehend violett und wird dann farblos. Vgl S. 582. Infolge der Reduktion von $FeCl_3$ zu $FeCl_2$ entsteht mit einem Gemisch von K_3FeCy_6 und $FeCl_3$ ein blauer Niederschlag. — b) *Mit Kaliumpermanganat.* — Saure $KMnO_4$-Lsgg. werden entfärbt. Vgl. S. 580, unter h. — c) *Mit Zinksulfat und Nitroprussidnatrium.* — Es tritt keine Rotfärbung ein (Unterschied von Sulfiten; vgl. S. 468, unter X, A, 2, c). Nach der Einwirkung von Aluminium und wenig Alkalihydroxyd wird die Lsg. infolge Bildung von Alkalisulfid durch Nitroprussidnatrium violett gefärbt. De Koninck (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 26). — d) *Mit Jodlösung.* — Jodlösung (Jodstärke) wird infolge B. von Tetrathionat entfärbt. Vgl. S. 579. —

3. *Durch Oxydation zu Sulfaten.* — Mittels *Chlor, Brom, Chloraten, Bromaten, Hypochloriten, Hypobromiten, Hypojoditen.* Vgl. S. 579 und 580.

4. *Durch Reduktion zu Schwefelwasserstoff.* — Mittels *Zink und Salzsäure.* Vgl. S. 581, unter m.

5. *Auf trockenem Wege.* — Beim Erhitzen geben Alkalithiosulfate Sulfat und Polysulfid, das bei höherer Temp. in Schwefel und Sulfid zerfällt. Vgl. S. 577. — Beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle entstehen, wie bei allen Schwefelverbindungen, Alkalisulfide (Heparreaktion, vgl. unter Schwefel, S. 380).

B. *Bestimmung.* 1. *Gravimetrisch.* a) *Durch Oxydation zu Schwefelsäure.* — Nach einer der auf S. 381 unter b, 1, γ zur Bestimmung des Schwefels mittels Oxydation zu H_2SO_4 angegebenen Methoden. Wägung als $BaSO_4$ (2 Mol. $BaSO_4$ entsprechen 1 Mol. $H_2S_2O_3$). — b) *Mit Silbernitrat.* — Durch Erwärmen mit überschüssiger $AgNO_3$-Lsg. wird die Hälfte des Schwefels als Ag_2S gefällt, welches als solches oder nach dem Glühen als metallisches Ag gewogen wird oder mit Br zu Sulfat oxydiert wird. — c) *Mit Chlorwasserstoffsäure.* — Weniger gut kann man auch mit HCl die Hälfte des Schwefels fällen und wägen. — d) *Mit $Hg(CN)_2$.* — Versetzt man die Lsg. eines Thiosulfates mit $Hg(CN)_2$, erhitzt zum Kochen, setzt dabei HNO_3 hinzu, solange noch ein gelber Nd. entsteht und fährt mit dem Kochen fort bis der Nd. schwarz geworden ist, so verläuft die Rk. nach: $H_2S_2O_3 + H_2O + Hg(CN)_2 = H_2SO_4 + HgS + 2HCN$. Aus der Menge des S in der H_2SO_4 und in dem HgS erfährt man den in dem Thiosulfat vorhandenen Schwefel. Kessler (*Pogg.* **74**, (1848) 269).

2. *Volumetrisch.* a) *Acidimetrisch.* — Man versetzt das neutrale Thiosulfat mit neutralem H_2O_2 und einem bestimmten Volumen titrierter Alkalihydratlösung und titriert den Ueberschuß an Alkalihydrat mit titrierter Säure zurück: $Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 + nKOH = Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 5H_2O + (n-2)KOH$. Eliasberg (*Ber.* **19**, (1886) 320). — b) *Jodometrisch.* — Man läßt zu der mit Stärkekleister versetzten, kalten, neutralen Thiosulfatlösung Jodlösung bis zur Blaufärbung tropfen. Alkalische Thiosulfatlösungen läßt man umgekehrt in eine bekannte Menge einer angesäuerten Jodlösung fließen, oder man gießt sie in überschüssige, angesäuerte Jodlösung und titriert den Ueberschuß mit Thiosulfat zurück. — c) *Mit Silbernitrat.* — Nach Zusatz von überschüssiger titrierter $AgNO_3$-Lsg. wird von ausgeschiedenem Ag_2S abfiltriert und im Filtrat der Ueberschuß an $AgNO_3$ mit Alkalisulfocyanid zurücktitriert.

VII. *Anwendung.* — Am häufigsten wird das Natriumsalz angewendet und zwar als Antichlor in den Bleichereien und Papierfabrikationen [vgl. Dambreville (*Fr. Br.* Nr. 3896 (1846); Nr. 7403 (1848) und Zusatz von 1848)]; — als Fixiermittel in der Daguerrotypie und Photographie; — zur Extraktion des durch chlorierendes Rösten der Silbererze gebildeten AgCl nach Patera (1858) mit $Na_2S_2O_3$, nach Kiss (1860) mit CaS_2O_3. Vgl. bes. Stetefeldt (*The lixivation of Silver ores with Hyposulfite etc. New York* **1888**), sowie bei Ag und Cu; — zur Kupfergewinnung nach Strohmeyer: eine mit Na_2SO_3 versetzte Lsg. von $Na_2S_2O_3$ löst Malachit und Kupferlasur in Form von Cupronatriumthiosulfat; — zur Darstellung des Quecksilber- und Antimonzinnobers; — zum Färben der Wolle mit Eosin; — zur Bereitung von Anilin- oder Aldehydgrün (Emeraldin); — als Beizmittel (nach Lauth, 1875) beim Färben der Wolle mit Methylgrün. — Das Blei-, auch Kupferthiosulfat wird als Bestandteil der Zündmasse phosphorfreier Zündhölzchen (mit Erfolg?) angewendet. Dammer (*Handbuch der chem. Technologie* **1895**, Bd. I, S. 121). — Ueber Anwendung von $Na_2S_2O_3$ in der H_2SO_4-Fabrikation vgl. d. Bd., S. 500. — Außerdem findet $Na_2S_2O_3$ Anwendung in der Maßanalyse (Jodometrie) und zu vielen Reduktionsprozessen. — Anwendung an Stelle von H_2S in der qualitativen und quantitativen Analyse: Für Abscheidung von As, Sb, Cu und Pt: Himly (*Ann.* **43**, (1842) 150); für Sn, Hg, As, Au, Pb, Bi und Cd: Vohl (*Ann.* **96**, (1855) 273); Stater (*Chem. Gaz.* **1855**, 369). Vgl ferner Westmoreland (*J. Soc. Chem. Ind.* 5, (1886) 51); Vortmann (*Monatsh.* 7, (1886) 418); Norton (S. 582), Faktor (S. 583). Zur Bestimmung des Al: Chancel (*Compt. rend.* **46**, (1858) 987); Zimmermann (*Z. anal. Chem.* 27, (1888) 62). Zur Trennung von Ti und Zr: Stromeyer (*Ann.* **113**, (1860) 127); Gibbs (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 389). Zur Trennung von Al und Be: Joy (*J. prakt. Chem.* [1] **92**, (1864) 235); Zimmermann (*a. a. O.*).

N. Polythionsäuren.

Allgemeines: Debus. *Ann.* **244**, (1888) 76.
Hertlein. *Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 289.
Näheres s. bei den einzelnen Polythionsäuren, speziell bei Pentathionsäure.

Unter diesem Namen sind hier folgende Säuren zusammengefaßt: *Dithionsäure* $H_2S_2O_6$, *Trithionsäure* $H_2S_3O_6$, *Tetrathionsäure* $H_2S_4O_6$, *Pentathionsäure* $H_2S_5O_6$, *Hexathionsäure* $H_2S_6O_6$. Vielfach werden diese auch mit dem Namen *Thionsäuren* bezeichnet und unter *Polythionsäuren* speziell die Säuren mit mehr als zwei Atomen S verstanden, also alle genannten Säuren mit Ausnahme von $H_2S_2O_6$.

I. *Allgemeine Bildungsweisen der Polythionsäuren;* Wackenroder'sche *Flüssigkeit.* — Die Polythionsäuren entstehen immer, sobald SO_2, H_2O und S in statu nascendi unter günstigen physikalischen Bedingungen aufeinander einwirken. So durch Einw. von SO_2 auf S_2Cl_2 und H_2O, durch Zersetzung von Thiosulfaten durch Säuren (vgl. S. 572 u. 577), vor allem bei gegenseitiger Einw. von SO_2 und H_2S in Ggw. von H_2O. Im letzten Falle sind die Polythionsäuren als Zwischenprodukte der Einw. von H_2S auf SO_2 aufzufassen, deren Endzustand wiedergegeben wird durch $2H_2S + SO_2 = S_3 + 2H_2O$. Um die Polythionsäuren zu erhalten, muß daher die Reaktion im richtigen Augenblick unterbrochen werden. Debus (*Ann.* **244**, (1888) 76). — In völlig trockenem Zustande wirken H_2S und SO_2 nicht aufeinander Cluzel u. W. Schmid (*Zeitschr. Chem.* **11**, 50). — Daß bei Einw. von schwefliger Säure und H_2S aufeinander im [feuchten] gasförmigen Zustande oder in wss. Lsg eine Säure entstehe, hatte bereits Dalton beobachtet (*N. Syst. d. chem Teils d. Naturw*, übers. v. Wolff, *Berlin*, **1812**, 1, 189). Er hielt dieselbe aber für „Schwefeloxyd" und betrachtete den die Flüssigkeit milchig trübenden Schwefel als solches. — Auch Thomson (*Ann. Phil.* **12**, (1826) 441) hatte später saure Reaktion an dem Einwirkungsprodukt beobachtet, es aber als schwefligs. Schwefelwasserstoff betrachtet. —

Wackenroder (*Ann.* **60**, (1846) 189) entdeckte in dem Reaktionsprodukt die Pentathionsäure (vgl. diese, S. 609); nach ihm wird die durch Einleiten von H_2S in eine Lösung von SO_2 in Wasser erhaltene Fl. „*Wackenroder-sche Flüssigkeit*" genannt. — Nach Sobrero u. Selmi (*Ann. Chim. Phys.* [3] **28**, (1850) 210; *J. B.* **1850**, 264) und Curtius u. Henkel (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 137) entstehen gleichzeitig auch Tetrathionsäure, Thioschwefelsäure und Schwefelsäure; dieselben sind jedoch nach Fordos u. Gélis nur Zersetzungsprodukte der Pentathionsäure. — Lewes (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 68) erhielt durch Neutralisieren der Wackenroder'schen Flüssigkeit mit $Ba(OH)_2$ zur Hälfte und Eindampfen im Vakuum zuerst $BaS_4O_6,3H_2O$, dann aus der Mutterlauge ein Gemenge von Tetra- und Pentathionat, zuletzt nur Pentathionat (vgl. S. 613). — Debus (*Ann.* **244**, (1888) 76) untersuchte die Zusammensetzung der Wackenroder'schen Flüssigkeit und die Bildungsweise der darin vorkommenden Körper eingehend und kam zu folgenden Resultaten [vgl. a. Hertlein (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 289)]:

a) *Darstellung der „*Wackenroder'schen *Flüssigkeit."* — Durch 480 ccm einer beinahe gesättigten Lsg. von SO_2 in Wasser leitet man einige Grad über Null zwei bis drei Stunden einen langsamen Strom von H_2S hindurch und läßt dann die noch viel unzersetztes SO_2 enthaltende Lsg. in verschlossener Flasche 24 bis 28 Stunden im Dunkeln stehen. Die Operation wird wiederholt, indem man wieder ein bis zwei Stunden langsam H_2S einleitet und dann ein bis zwei Tage stehen läßt. In dieser Weise wird die Behandlung mit H_2S bis zur vollständigen Zersetzung von SO_2 fortgesetzt, wozu im ganzen ungefähr zehn bis vierzehn Tage nötig sind. Die Reaktion ist beendet, wenn die Wackenroder'sche Flüssigkeit nach zehn- bis zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr nach SO_2 riecht. (Besonders bei der Darstellung der Pentathionate darf auf

keinen Fall SO_2 zugegen sein). Vgl. auch Darstellung der Pentathionsäure, S. 610.

b) *Zusammensetzung der* WACKENRODER'schen *Flüssigkeit.* — In der Lsg. sind von DEBUS folgende Substanzen nachgewiesen worden: 1) flüssiger Schwefel, in äußerst feinen Tröpfchen suspendiert; 2) gelöster kolloidaler Schwefel, δ-S (vgl. d. Bd., S. 361); 3) Schwefelsäure; 4) kleine Mengen von Trithionsäure; 5) Tetrathionsäure; 6) Pentathionsäure; 7) eine oder mehrere höher geschwefelte Polythionsäuren, wahrscheinlich Hexathionsäure. Vgl. HERTLEIN (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 291); frühere Ansichten s. oben.

Die Zusammensetzung entspricht folgenden Prozentzahlen:

	Gefunden	Berechnet auf $H_2S_5O_6$
S	61.52	62.01
O	37.72	37.21
H	0.75	0.77
	99.99	99.99

Hiernach ist das Atomverhältnis von H zu S = 2 : 5.12. Dasselbe Verhältnis wurde von KESSLER (*Pogg.* **74**, (1848) 249; *Ann.* **200**, (1880) 256; *Ber.* **13**, (1880) 424); TAKAMATSU u. SMITH (*Chem. N.* **41**, (1884) 290) und LEWES (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 68; *Ber.* **14**, (1881) 990; *J. B.* **1881**, 168) gefunden. Hieraus kann man aber nicht die Existenz der Pentathionsäure beweisen (vgl. S. 612 u. 613, oben), wie man irrtümlich allgemein angenommen hatte, denn die WACKENRODER'sche Flüssigkeit könnte ja gleiche Moleküle $H_2S_4O_6$ und $H_2S_6O_6$ enthalten und würde dann, auch wenn sie keine Spur $H_2S_5O_6$ enthielte, doch genau dieselben Verhältniszahlen geben: $H_2S_4O_6 + H_2S_6O_6 = H_4S_{10}O_{12} = 2H_2S_5O_6$; H : S : O = 2 : 5 : 6. DEBUS. Die rationelle Zusammensetzung fand DEBUS durch Darstellung von Metallsalzen der einzelnen Säuren aus der WACKENRODER'schen Flüssigkeit. Vgl. $H_2S_5O_6$, S. 613.

c) *Bildung der in der* WACKENRODER'schen *Flüssigkeit enthaltenen Bestandteile.* — Leitet man in eine Auflösung von SO_2 in W. einen Strom von H_2S ohne Unterbrechung bis zum Verschwinden von SO_2 und wählt solche Mengen, daß die Operation in drei bis vier Stunden vollendet ist, dann bildet sich verhältnismäßig wenig $H_2S_5O_6$. Unterbricht man die Zuleitung des H_2S, wenn ungefähr die Hälfte des SO_2 zersetzt ist und beendet die Operation durch weitere Zuleitung am nächsten Tag, so erhält man eine an $H_2S_5O_6$ reichere Flüssigkeit. Wird endlich mit einer größeren Menge SO_2 operiert und der H_2S mit solchen Unterbrechungen eingeleitet, daß ungefähr acht Tage zur vollständigen Zersetzung von SO_2 nötig sind, dann wird die WACKENRODER'sche Flüssigkeit am reichsten an Pentathionat.

	Zeit der Behandlung mit H_2S	Gebildetes $K_2S_4O_6$		Gebildetes $K_2S_5O_6$
I	Drei bis vier Stunden	6	:	1
II	Zwei Tage, jeden Tag 1½ bis 2 Stunden	6	:	2.5
III	Acht Tage, jeden Tag ungefähr 2 bis 3 Stunden	6	:	4.8

Dagegen ist die absolute Menge an $K_2S_4O_6$ in I ungefähr dieselbe wie in II und III. — Daraus folgt, daß $H_2S_4O_6$ unabhängig von $H_2S_5O_6$ gebildet wird. Der Prozeß verläuft in zwei Phasen: 1) Es tritt Bildung von $H_2S_4O_6$ nach: $3SO_2 + H_2S = H_2S_4O_6$ ein; diese wird durch H_2S wieder zerlegt in Wasser und S, welcher teilweise in statu nascendi mit unzersetztem $H_2S_4O_6$ reagiert unter B. von $H_2S_5O_6$ und wahrscheinlich $H_2S_6O_6$. Durch SO_2 wird der $H_2S_4O_6$ Schwefel entzogen, wodurch dieselbe in $H_2S_3O_6$ umgewandelt wird; anderseits überträgt SO_2 einen Teil des entzogenen Schwefels auf unzersetzte $H_2S_4O_6$ und führt diese in $H_2S_5O_6$ über. — 2) SO_2 bildet mit dem durch Zersetzung gebildeten S eine gelbe Lsg. von S_2O_2 (vgl. S. 578, unter e), welche sich bei nicht zu großem Ueberschuß an SO_2 in ein bis zwei Tagen zu $H_2S_5O_6$ kondensiert. — Vorwiegend die erste Phase vollzieht sich, wenn

ein langsamer Strom von H_2S durch eine Lösung von SO_2 bis zum Verschwinden des letzteren geleitet wird; dazu gesellt sich noch die zweite Phase, wenn die Durchleitung des H_2S mit Unterbrechungen geschieht. — Gegen Ende der Operationen, wenn beinahe die ganze Menge des ursprünglich vorhandenen SO_2 mit H_2S zu $H_2S_4O_6$ in Verbindung getreten ist und auch viel $H_2S_5O_6$ sich gebildet hat, greift der weiter zugeführte H_2S hauptsächlich diese Polythionsäuren an unter Bildung von Wasser und Schwefel. Der Schwefel in statu nascendi verbindet sich nun mit $H_2S_3O_6$ zu $H_2S_4O_6$, bzw. $H_2S_5O_6$. Eine richtig bereitete WACKENRODER'sche Flüssigkeit enthält deshalb nur verhältnismäßig kleine Mengen von $H_2S_3O_6$. Hierzu kommt, daß die Reaktionen der Polythionsäuren mit SO_2 in derselben Flüssigkeit auch in umgekehrter Richtung stattfinden. Ferner unterliegt jede Polythionsäure während der Aufbewahrung in wäßriger Lösung für sich einer langsamen spontanen Zersetzung, während welcher sich die anderen erzeugen (vgl. unter d, γ; weiter unten). H_2SO_4 ist höchst wahrscheinlich durch Oxydation von SO_2 an der Luft entstanden. DEBUS.

d) *Eigenschaften der* WACKENRODER'schen *Flüssigkeit.* α) *Aussehen.* — Die nach a, S. 587, gewonnene WACKENRODER'sche Flüssigkeit bildet eine in dicken Schichten undurchsichtige, in dünnen rot durchscheinende Emulsion. Durch Erwärmung wird sie mehr durchscheinend, durch Abkühlung mehr undurchsichtig. Ein in derselben befindlicher Nd. von S läßt sich durch Filtration trennen. Die filtrierte Fl. behält aber ihren emulsionsartigen Charakter infolge der Anwesenheit von flüssigem S, der in äußerst feinen Tröpfchen darin suspendiert ist. — β) *Verhalten beim Konzentrieren.* Auf dem Wasserbade läßt sich die Lösung nur bis zu D. 1.3 ohne Zersetzung konzentrieren. Dabei scheidet sich der gelöste Schwefel ab und die Flüssigkeit verliert ihren emulsionsartigen Charakter. In diesem Zustand wurde die WACKENRODER'sche Lösung früher als „*Pentathionsäure*" beschrieben [vgl. WACKENRODER; KESSLER (*Pogg.* **74**, (1848) 249; *J. B.* **29**, 15); TAKAMATSU u. SMITH (*Ann.* **207**, (1881) 68; *J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 592 u. **41**, (1882) 162); LEWES; siehe auch unter $H_2S_5O_6$, Darst. S. 610 u. 611], wahrscheinlich, weil sich die Zus. der darin enthaltenen Säuren durch die Formel $H_2S_5O_6$ wiedergeben läßt (vgl. S. 588, unter b). — SPRING (*Ann.* **199**, (1879) 97; **213**, (1882) 329) hält dieselbe für eine Lösung von S in $H_2S_4O_6$ (vgl. angebliche Nichtexistenz der Pentathionsäure, S. 612). — Im Vakuum läßt sich die WACKENRODER'sche Flüssigkeit ohne weitere Veränderung bis zu D. 1.462 abdampfen. Die soweit konzentrierte Lsg. ist eine farblose, ölartige, sehr saure Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, die keinen gelösten Schwefel enthält. — γ) *Verhalten beim Aufbewahren.* — Je nach Konzentration und Temperatur läßt sich die WACKENRODER'sche Flüssigkeit kürzere oder längere Zeit aufbewahren. Eine Probe von D. 1.30 hielt sich drei Monate lang im Dunkeln in einer verschlossenen Flasche ohne Veränderung, dann begann langsame Zersetzung unter Abscheidung von monoklinem S und Entwicklung von SO_2; nach zwei Jahren war die Zersetzung noch nicht beendet. — Die Zersetzung verläuft wie bei einer wss. Lsg. der Kaliumpolythionate: $H_2S_5O_6$ und $H_2S_4O_6$ gehen unter Schwefelausscheidung in $H_2S_3O_6$ über, welche ihrerseits in S, SO_2 und H_2SO_4 zerfällt. In dem Maße wie die Bildung von H_2SO_4 zunimmt, wird die Zersetzung von $H_2S_5O_6$ und $H_2S_4O_6$ erschwert und zuletzt ganz aufgehoben; so erklärt sich, daß dieselbe selbst nach zwei Jahren nicht beendet war. Im luftleeren Raume schreitet die Zersetzung schneller fort als im lufthaltigen. DEBUS. Vgl. unter II, b, S. 590.

δ) *Verhalten gegen SO_2.* — Mischt man die WACKENRODER'sche Flüssigkeit mit SO_2, so entzieht diese den Polythionsäuren S und bildet einerseits $H_2S_3O_6$, anderseits eine gelbe Flüssigkeit, die sich wie eine Lösung von S in SO_2 verhält (vgl. S. 578, unter e). Wird gleich darauf SO_2 verflüchtigt, so verbindet sich der Schwefel wieder mit $H_2S_3O_6$ zu $H_2S_4O_6$ bzw. $H_2S_5O_6$, und man findet keine $H_2S_3O_6$ mehr. Läßt man aber die mit

SO_2 versetzte WACKENRODER'sche Lsg. einige Tage stehen, so scheidet sich ein Teil des von $H_2S_4O_6$ und $H_2S_5O_6$ an SO_2 abgetretenen Schwefels aus, und nun enthält die Fl. nach Entfernung von SO_2 auch $H_2S_3O_6$. — Schweflige Säure hat nämlich die Eigentümlichkeit, den in ihr gelösten oder mit ihr lose verbundenen Schwefel nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur in eine oder mehrere unlösliche Modifikationen überzuführen und infolge dessen eine langsame Abscheidung desselben zu bewirken. Eine trübe WACKENRODER'sche Fl. (vgl. S. 589, unter d, α) wird gleichfalls durch eingeleitetes SO_2 während kurzer Aufbewahrung geklärt. Beim Neutralisieren einer mit überschüssigem SO_2 versetzten WACKENRODER'schen Flüssigkeit mit $BaCO_3$ resultieren nur $BaSO_3$, BaS_2O_3 und BaS_3O_6. DEBUS.

II. *Allgemeine Eigenschaften der Polythionsäuren bzw. ihrer Salze.* — Alle Polythionsäuren sind nur in wäßriger Lösung und in Form von Salzen bekannt; die reinen Hydrate und die entsprechenden Anhydride sind nicht bekannt. — a) *Verhalten der wässrigen Lösungen beim Konzentrieren.* — Ueber das Verhalten der freien Säuren vgl. unter I, d, β, S. 589 und bei den einzelnen Säuren. — Von den Polythionaten läßt sich nur die Dithionatlösung ohne Trübung konzentrieren; alle anderen geben dabei opalisierende Flüssigkeiten. HERTLEIN.

b) *Verhalten bei der Aufbewahrung.* — Ueber das Verhalten der freien Säuren vgl. unter I, d, γ, S. 589 und bei den einzelnen Säuren. — Die Kaliumpolythionate zersetzen sich bei der Aufbewahrung ihrer wäßrigen Lösungen in folgender Weise: $K_2S_6O_6$ zerfällt in $K_2S_5O_6$ und S; — $K_2S_5O_6$ in $K_2S_4O_6$ und S; vielleicht bildet sich auch $K_2S_6O_6$ nach: $K_2S_5O_6 = K_2S_4O_6 + S$; $2K_2S_4O_6 = K_2S_3O_6 + K_2S_5O_6$; $K_2S_3O_6 = K_2SO_4 + SO_2 + S$; S wird nicht frei, sondern verbindet sich mit noch unzersetztem $K_2S_3O_6$ zu $K_2S_4O_6$, bzw. $K_2S_5O_6$, vielleicht auch $K_2S_6O_6$; — $5K_2S_3O_6 = K_2S_5O_6 + K_2S_4O_6 + 3K_2SO_4 + 3SO_2$. Die Reaktionen sind also reciproker Art. Den Schlüssel zu diesem Verhalten scheinen die von THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen* Bd. 2, 264; Bd. 3, 236) gegebenen Bildungswärmen dieser Körper zu liefern, wonach, wenn man von $H_2S_2O_6$ oder $K_2S_2O_6$ ausgeht und durch Schwefelzufuhr diese Körper in höhere Polythionate verwandelt, für jedes so zugeführte Schwefelatom rund 9 Kal. gebunden werden:

		Differenz			Differenz
S_2,O_5,aq . . .	211.080 Kal.		S_2,O_6,K_2 . . .	415.720 Kal.	
		9.320			9.870
S_3,O_5,aq . . .	201.760 „		S_3,O_6,K_2 . . .	405.850 „	
		9.330			8.640
S_4,O_5,aq . . .	192.430 „		S_4,O_6,K_2 . . .	397.210 „	
		9.320			
S_5,O_5,aq . . .	183.110 „				

Wahrscheinlich erstreckt sich dies Verhalten auch auf $K_2S_5O_6$. DEBUS. — Nach BERTHELOT (*Compt. rend.* 106, (1888) 773; *Ber.* 22, (1888) R. 318) entwickelt jedes Sauerstoffatom, das sich mit S verbindet, um eine der Thionsäuren in wäßriger Lösung zu bilden, durchschnittlich ca. 40 Kal. —

Da nun hinsichtlich der Wärmebindung die verschiedenen Schwefelatome gleichwertig erscheinen und da die Zersetzungen und Bildungen der Polythionate unter genau denselben äußeren physikalischen Bedingungen und gleichzeitig in ein und derselben Flüssigkeit vor sich gehen, muß in einer Lösung, welche $K_2S_5O_6$ und $K_2S_4O_6$ oder außer diesen auch noch $K_2S_3O_6$ enthält, ununterbrochene Zersetzung und Wiederbildung dieser Salze stattfinden, d. h. die Schwefelatome wandern fortwährend von einem Salz zum anderen. Löst man daher eines der drei Salze $K_2S_5O_6$, $K_2S_4O_6$ oder $K_2S_3O_6$ in Wasser, so enthält die Lösung nach einigen Tagen alle drei. Zwischen diesen drei Salzen würde sich ein Gleichgewichtszustand ergeben, wenn sich nicht $K_2S_3O_6$ in K_2SO_4, SO_2 und S zersetzte, und wenn nicht die durch Oxydation des gebildeten SO_2 an der Luft erzeugte H_2SO_4 die Zersetzung und Wiederbildung von $K_2S_5O_6$ und $K_2S_4O_6$ aufhöbe (vgl. S. 589, unter d, γ). Daher wird ein sich (wahrscheinlich) dauernd erhaltender, endlicher Gleichgewichtszustand erst nach sehr langer Aufbewahrung erreicht (vgl. S. 589, unter d, γ). DEBUS.

c) *Oxydation durch Kaliumpermanganat, Kaliumhypobromit und Natriumperoxyd.* — Alle niederen Oxydationsprodukte des Schwefels werden von $KMnO_4$, KBrO und Na_2O_2 in alkalischer Lösung zu H_2SO_4 oxydiert; nur $H_2S_2O_6$ wird von $KMnO_4$ und KBrO gar nicht, von Na_2O_2 unvollständig angegriffen. LONGI u. BONAVIA (*Gazz. chim.* (*ital.*) 28, (1898), 1, 325; *C.-B.* **1898**, 2, 255 und 310).

d) *Verhalten gegen SO_2.* — Versetzt man eine Lösung von $H_2S_3O_6$, $H_2S_4O_6$ oder $H_2S_5O_6$ mit SO_2, so finden sich in jeder der Flüssigkeiten nach einiger Zeit alle Polythionsäuren. Vgl. unter I, d, δ, S. 589, und bei den einzelnen Polythionsäuren.

e) *Allgemeine Reaktionen.* — $HgNO_3$ fällt aus Penta- und Tetrathionatlösungen einen gelben, aus Trithionatlösung einen schwarzen Niederschlag. — $CuSO_4$ gibt in der Kälte keine Reaktion, in der Siedehitze entsteht mit Trithionat ein schwarzer Niederschlag. — Mit $BaCl_2$ gibt keines der Salze einen Niederschlag. Debus; Hertlein. Kocht man die Lsg. eines Tri-, Tetra- oder Pentathionates mit $Hg(CN)_2$ (vgl. S. 612, unten), so bildet sich HgS und H_2SO_4. Vgl. unter IV.

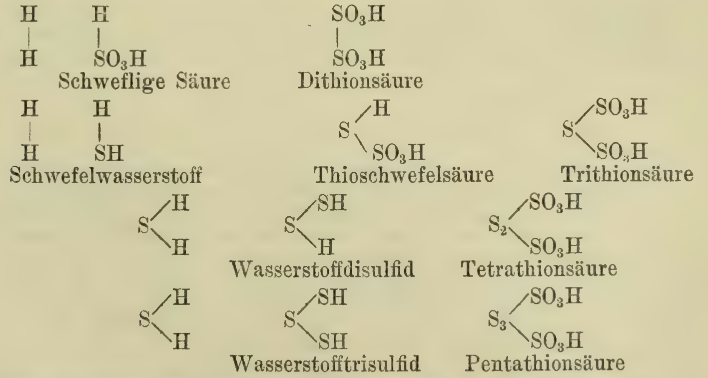
Näheres s. bei den einzelnen Polythionsäuren.

III. *Konstitution der Polythionsäuren.* — Ueber die Konstitution der Polythionsäuren existieren drei Anschauungen: Die gebräuchlichste ist auf Grund der Typentheorie von Gerhard, Odling und Kekulé auf rein spekulativem Wege von Blomstrand (*Chemie der Jetztzeit*, S. 157 u. 257) und Mendelejeff (*Ber.* **3**, (1870) 870) aufgestellt. Chronologisch folgen dann die Auffassung der Polythionsäuren als Anhydride der schwefligen Säure bzw. der Thioschwefelsäure und die von Debus unter Zugrundelegung der asymmetrischen Formel der schwefligen Säure nach dem Verhalten und dem chemischen Charakter der Polythionsäuren angenommene Konstitution.

a) *Theorie von* Blomstrand und Mendelejeff. — Blomstrand sowohl wie Mendelejeff nehmen in den Polythionsäuren zwei einwertige Gruppen SO_3H oder $-\overset{VI}{SO_2}-OH$ („*Sulfo*"-gruppe) an, die in $H_2S_2O_6$ direkt, in den anderen Säuren durch Vermittlung von S, S_2, S_3 usw. miteinander verbunden sind:

$$\begin{array}{cccc}
\begin{array}{l}\overset{VI}{SO_2}.OH\\ |\\ \overset{VI}{SO_2}.OH\end{array} &
\overset{II}{S}\begin{array}{l}\diagup\overset{VI}{SO_2}.OH\\ \diagdown\overset{VI}{SO_2}.OH\end{array} &
\overset{II}{S_2}\begin{array}{l}\diagup\overset{VI}{SO_2}.OH\\ \diagdown\overset{VI}{SO_2}.OH\end{array} &
\overset{II}{S_3}\begin{array}{l}\diagup\overset{VI}{SO_2}.OH\\ \diagdown\overset{VI}{SO_2}.OH\end{array}\\
\text{Dithionsäure} & \text{Trithionsäure} & \text{Tetrathionsäure} & \text{Pentathionsäure}
\end{array}$$

Diese Verbindungen entstehen nach Blomstrand u. Mendelejeff durch Ersatz von H durch die Sulfogruppe $-SO_3H$ aus den Typen H_2S und den Wasserstoffpersulfiden, die sich ihrerseits durch Ersatz von H durch den Rest $-SH$ von dem Typus H_2 bzw. H_2S ableiten:



Die der Thioschwefelsäure entsprechenden Säuren sind in den beiden anderen Reihen nicht bekannt. — Die Sulfogruppe $-SO_3H$ entspricht der Karboxylgruppe $-COOH$. Wie die Karboxylsäuren durch Ersatz von H durch COOH, so entstehen die Polythionsäuren durch Ersatz von H durch SO_3H; wie sich Oxalsäure in CO und H_2CO_3 zersetzt, so zersetzt sich Dithionsäure in SO_2 und H_2SO_4. — Gestützt wird diese Theorie durch die Versuche von Spring (*Ber.* **6**, (1873) 1108), wonach aus SCl_2 und neutralem Sulfit Trithionat entsteht, nach: $SCl_2 + 2K.SO_3K = S(SO_3K)_2 + 2KCl$. Auch S_2Cl_2 gibt mit K_2SO_3 Trithionat (neben etwas Thiosulfat) und nicht, wie zu erwarten ist, Tetrathionat (vgl. S. 601 u. 605). Für diese Konstitution sprechen auch die Synthesen der Polythionsäuren mittels J und ihre Spaltungen mittels Na (vgl. die betreffenden Säuren). Spring (*Ber.* **7**, (1874) 1161). Vgl. Kritik von Hertlein, S. 592; ferner den Einwand von Gutmann, S. 609, oben.

b) *Auffassung als Anhydride von H_2SO_3 bzw. $H_2S_2O_3$.* — Auf Grund der symmetrischen Konstitution der schwefligen Säure $SO(OH)_2$ (vgl. S. 466) und der asymmetrischen Konstitution der Thioschwefelsäure $(SO_2)\begin{matrix}-SH\\-OH\end{matrix}$ (vgl. S. 584) nimmt MICHAELIS (*Ann.* **170**, (1873) 31; *J. B.* **1873**, 211) folgende Formeln an:

Schweflige Säure	SO(OH)$_2$	Thioschwefelsäure	SO.OH.O—SH
Dithionsäure	SO(OH).O | SO(OH).O	Tetrathionsäure	SO.OH.O—S | SO.OH.O—S
Trithionsäure	SO(OH).O╲ S SO(OH).O╱	Pentathionsäure	SO.OH.O—S╲ S SO.OH.O—S╱

BERTHELOT (*Compt. rend.* **106**, (1888) 928; *Ber.* 22, (1889) R. 318) faßt die Polythionsäuren als einfach oder doppelt kondensierte Anhydride auf, entstanden aus $H_2S_2O_3$, eventuell aus H_2SO_3. Allgemeine Formel: $(S_2O_2)_n(H_2O)_{n-m}$ (m = Anzahl Moleküle des eliminierten Wassers).

c) *Anschauung von* DEBUS. — Ausgehend von der asymmetrischen Formel der Sulfite (K.SO$_2$.OK) und von der Annahme, daß in den Sulfiten der Atomgruppe K.SO$_2$ die Eigenschaft zukommt, sich mit S zu verbinden, nach: K.SO$_2$.OK + S = K.S.SO$_2$.OK, führt DEBUS die Fähigkeit des $K_2S_3O_6$, Schwefel in statu nascendi aufzunehmen, gleichfalls auf die Anwesenheit der Atomgruppe K.SO$_2$ zurück. Unter den beiden unter dieser Voraussetzung möglichen Formeln $\begin{matrix}K.SO_2.O\\|\\KS.SO_2.O\end{matrix}$ und $\begin{matrix}K.SO_2.O\\|\\KO.SO_2.S\end{matrix}$ entscheidet sich DEBUS für die letztere auf Grund folgender Tatsachen: Von den fünf Schwefelatomen des $K_2S_5O_6$ werden zwei einzeln oder zusammen leicht abgegeben unter Bildung von $K_2S_4O_6$, bzw. $K_2S_3O_6$. Trennen sich aber drei Schwefelatome von $K_2S_5O_6$, so zerfällt der Rest in K_2SO_4 und SO_2. Das dritte Schwefelatom nimmt also eine andere Stellung ein als die beiden vorher erwähnten. Ferner reagiert $K_2S_5O_6$ mit Br nicht entsprechend der Konstitution $S_3(SO_2.OK)_2$ nach: $S_3(SO_2.OK)_2 + Br_2 + 2H_2O = S_3 + 2KBr + 2H_2SO_4$, sondern nach: $2(K_2S_5O_6), 3H_2O + 16\,Br + 9H_2O = 4KBr + 4S + 6H_2SO_4 + 12HBr$. Danach scheinen sich drei Atome S in $K_2S_5O_6$ bereits in Verbindung mit O zu befinden. Dies sind die drei Atome S, die in $K_2S_3O_6$ zurückbleiben, wenn $K_2S_5O_6$ sich nach: $2(K_2S_5O_6),3H_2O = 2(K_2S_3O_6) + 4S + 3H_2O$ zersetzt. Damit ergeben sich für die Polythionate die Formeln:

Trithionat	Tetrathionat	Pentathionat	Hexathionat
K.SO$_2$.O | KO.SO$_2$.S	KS.SO$_2$.O | KO.SO$_2$.S	KS$_2$.SO$_2$.O | KO.SO$_2$.S	KS$_3$.SO$_2$.O | KO.SO$_2$.S

Die Bildung des Tetrathionates aus Thiosulfat und Jod verläuft demgemäß nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}KS.SO_2.OK\\KO.SO_2.SK\end{matrix} + 2J = \begin{matrix}KS.SO_2.O\\|\\KO.SO_2.S\end{matrix} + 2KJ.$$

d) *Kritik von* HERTLEIN. — Bei einer Prüfung der Anschauungen von BLOMSTRAND u. MENDELEJEFF einerseits, sowie von DEBUS anderseits entscheidet sich HERTLEIN (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 310) auf Grund der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Polythionate für die von BLOMSTRAND und MENDELEJEFF aufgestellten Formeln. Das Verhalten der Polythionate gegen Hg und Ag (untersucht durch Messungen der elektromotorischen Kräfte) zeigt, daß dieselben mit Hg- und namentlich Ag-Salzen keine komplexen Verbindungen eingehen; daraus folgt, daß das Metall nicht an den Schwefel gebunden ist (vgl. unter SO_2, S. 467). — Mit zunehmendem Schwefelgehalt tritt eine Volumenvergrößerung des Moleküls ein; die Differenz nimmt mit der Anzahl der Schwefelatome zu und bewegt sich zwischen 17 und 21 Einheiten. Die Atomrefraktion des Schwefels in den Polythionaten (vgl. unter Schwefel, S. 375) entspricht den Werten für zweiwertigen Schwefel und nimmt mit steigendem Schwefelgehalt zu. Die Zunahme dieser Werte mit wachsendem Schwefelgehalt deutet darauf hin, daß das Element mit sich selbst verbunden ist. — Die Bildung von Tetrathionat durch Einwirkung von Jod auf $K_2S_2O_3$ besteht nach HERTLEIN in der Abgabe einer negativen Einheit des Ions S_2O_3'', welche das indifferente Jod aufnimmt, um in den Ionenzustand übergehen zu können, und in der Verkettung zweier Radikale S_2O_3'' zu S_4O_6'' (vgl. unter $H_2S_2O_3$, S. 579). Ebenso entsteht das Trithionat durch einfache Ionenreaktion. — Vgl. auch GUTMANN, S. 609, oben.

IV. *Analytisches.* A. *Nachweis.* — Vgl. Allgemeine Reaktionen der Polythionsäuren, S. 591, und Reaktionen mit Metallsalzen bei den einzelnen Polythionsäuren, S. 602, 603, 607, 609, 611, 614. —

B. *Bestimmung.* — Die Best. des S geschieht am besten durch Oxydation zu H_2SO_4 und Fällung mit $BaCl_2$. Man oxydiert in konzentrierter Lösung mit Brom, $KClO_3$ und HCl, Königswasser usw. — Eine auf Reduktion beruhende, speziell auf Dithionsäure angewandte Methode (Reduktion mit Zn und HCl, volumetrische Bestimmung des entwickelten H_2S durch Auffangen in titrierter Jodlösung und gravimetrische Bestimmung der gleichzeitig gebildeten H_2SO_4) von v. KLOBUKOW (*Ber.* 18, (1885) 1861) wurde von FRIEDHEIM (*Ber.* **19**, (1886) 1123) als ungenau nachgewiesen. — Der von KESSLER (*Pogg.* 74, (1848) 268) zur Bestimmung der Zus. der Polythionsäuren eingeschlagene Weg ist der folgende: Durch Kochen der angesäuerten Lsgg. der Salze mit einigen Metallsalzen tritt eine Zers. in dem Sinne ein, daß H_2SO_4, Schwefelmetall und ev. S sich bilden. Man ermittelt dann die Menge der gebildeten H_2SO_4, des S und Metalls im Nd. und hat so die Daten zur Berechnung des S und des O im angewendeten Salze. Am meisten empfiehlt sich die Zersetzung mit $Hg(CN)_2$. Vgl. S. 612, unten.

V. *Spezielles über die einzelnen Polythionsäuren.*

A. Dithionsäure, $H_2S_2O_6$.

WELTER u. GAY-LUSSAC. *Ann. Chim. Phys.* **10**, (1819) 312; *Schw.* 29, 182; *Gilb.* **65**, 252.
HEEREN. *Pogg.* 7, (1826) 55.
RAMMELSBERG. *Pogg.* **59**, (1843) 295; Ausz. *Ann.* **48**, (1843) 207.
KLÜSS. *Ann.* 246, (1888) 179.
HERTLEIN. *Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 289.
J. MEYER. *Ber.* 34, (1901) 3606; *C.-B.* **1901**, 2, 1328; *Ber.* 35, (1902) 3429; *C.-B.* **1902**, 2, 1294; Habilitationsschrift, Breslau, 1903; *C.-B.* **1903**, 2, 480.

Unterschwefelsäure; auch *Dithioschwefelsäure* genannt. —

I. *Geschichte.* — Entdeckt im Jahre 1819 von GAY-LUSSAC und WELTER.

II. *Bildung.* 1. *Aus* SO_2. a) *Durch Einwirkung auf Peroxyde von Mangan, Eisen, Nickel, Cobalt, Ruthenium usw.*; *auf* H_2O_2. — Beim Zusammenbringen wäßriger H_2SO_3 mit Braunstein (nicht mit PbO_2 oder BaO_2). GAY-LUSSAC u. WELTER (*Ann. Chim. Phys.* **10**, (1819) 312). — GAY-LUSSAC u. WELTER nahmen die einfache Reaktionsgleichung: $MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6$ an. — Diese Gleichung entspricht aber nicht den Tatsachen, denn neben MnS_2O_6 entsteht immer zugleich etwas $MnSO_4$; die Menge der erzeugten H_2SO_4 ist veränderlich und beträgt auf 1000 T. erzeugte $H_2S_2O_6$ 137 bis 370 T.; es scheint sich um so mehr H_2SO_4 zu bilden, je höher die Temperatur der Flüssigkeit und je gröber das Braunsteinpulver ist. Gegenwart von Mn_2O_3 im Braunstein kann bewirken, daß noch mehr $MnSO_4$ und zugleich $MnSO_3$ entstehen ($Mn_2O_3 + 2SO_2 = MnSO_4 + MnSO_3$), doch löst sich das natürliche Mn_2O_3,H_2O nur schwierig. Ist 1 T. fein gepulverter Braunstein in 5 T. Wasser verteilt, so steigt die Temperatur der Flüssigkeit beim Durchleiten von SO_2 von 16 auf 50°, und es scheidet sich Mn_2O_3,H_2O aus. HEEREN (*Pogg.* 7, (1826) 191). — Der Bildung von H_2SO_4 tragen SPRING u. BOURGEOIS (*Bull. Acad. Belg.* [2] 45, (1878) 151; *Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 151; *Ber.* 19, (1886) 656) durch folgende Gleichungen Rechnung: 1) $2H_2SO_3 + MnO_2 = MnS_2O_6 + 2H_2O$; 2) $SO_2 + MnO_2 = MnSO_4$. Die Menge des gebildeten Sulfates kann das Neunfache des gebildeten Dithionates betragen und nimmt (entgegen der Annahme HEEREN's) um so mehr zu, je höher die Temperatur ist und je feiner der Braunstein verteilt ist. — Nach J. MEYER (*Ber.* **34**, (1901) 3606) verläuft die Reaktion beim Einleiten von SO_2 in eine kalte wäßrige Suspension von Braunstein analog der von GÉLIS (s. unten) gefundenen Einwirkung von SO_2 auf $Fe(OH)_3$ unter intermediärer Bildung des Manganisulfits nach: 1) $2MnO_2 + 3H_2SO_3 = Mn_2(SO_3)_3 + 3H_2O + O$; 2) $Mn_2(SO_3)_3 = MnSO_3 + MnS_2O_6$; 3) $MnSO_3 + O = MnSO_4$. An Stelle der ersten Gleichung formuliert MEYER später (*Habilitationsschrift, Breslau* (1903); *C.-B.* **1903**, 2, 480): $2MnO_2 + 4H_2SO_3 = Mn_2(SO_3)_3 + H_2SO_4 + 3H_2O$. — Manganisulfit läßt sich nicht nachweisen, wohl aber die vorübergehende Anwesenheit von Manganosulfit. MEYER. — Vgl. ANTONY, unten.

Andere Peroxyde sind nicht befähigt, mit SO_2 Dithionsäure zu bilden: PbO_2 reagiert mit SO_2 fast gar nicht; BaO_2, Na_2O_2 und MgO_2 liefern Sulfate; auch HgO gibt nach RAMMELSBERG (*Pogg.* **67**, (1846) 504) keine Dithionsäure. Viel geeigneter sind die schwächer oxydierend wirkenden dreiwertigen Hydroxyde der Eisengruppe. Nach GÉLIS (*Bull. soc. chim.*

1862, 333; *Ann. Chim. Phys.* [3] **65**, (1862) 222) entsteht durch Einleiten von SO_2 in aufgeschlämmtes $Fe(OH)_3$ eine rote Lösung von $Fe_2(SO_3)_3$, nach: $2Fe(OH)_3 + 3SO_2 = Fe_2(SO_3)_3 + 3H_2O$; in zweiter Phase geht die rote Färbung in eine blaßgrüne über unter Bildung von Ferrodithionat und -sulfit: $Fe_2(SO_3)_3 = FeS_2O_6 + FeSO_3$. Die Entstehung der roten Lösung wurde zuerst von Berthier (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, (1843) 78) beobachtet. — Seubert u. Elten (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 86) bestätigen die Anwesenheit von $Fe_2(SO_3)_3$ in der roten Lösung. — Analog wie $Fe(OH)_3$ geben auch $Co(OH)_3$ und $Ni(OH)_3$ mit SO_2 zunächst Cobalti , bzw. Nickelisulfit, das sich rasch in das Sulfit und Dithionat des zweiwertigen Metalls zersetzt. Meyer (*Ber.* **34**, (1901) 3606; *C.-B.* **1901**, 2, 1328). — Nach Antony (*Gazz. chim.* (*ital.*) **32**, (1902) 1, 514; *C.-B.* **1902**, 2, 496) geht die Rk. noch weiter: Das gebildete Sulfit reagiert mit der zugleich entstehenden H_2SO_4 und bildet Dithionat nach: $FeSO_3 + H_2SO_4 = FeS_2O_6 + H_2O$ Bestritten von Meyer, vgl. unter c, weiter unten. — Auch Carpenter (*Proc. Chem. Soc.* **17**, (1901) 212; *C.-B.* **1902**, 1, 96) untersuchte die Einw. von SO_2 auf die Sesquioxyde von Fe, Mn, Co, Ni. Danach entsteht mit $Fe(OH)_3$ fast die theoretische Ausbeute an Dithionat nach: $2Fe(OH)_3 + 3SO_2 = FeS_2O_6 + FeSO_3 + 3H_2O$; nur ein kleiner Teil FeS_2O_6 zerfällt in $FeSO_4$ und SO_2. Bei MnO.OH werden etwa $^1/_4$, bei $Co(OH)_3$ etwa $^3/_4$ der gebildeten Dithionsäure nach obiger Gleichung zerstört. $Ni(OH)_3$ liefert überhaupt keine Dithionsäure. — Durch Einwirkung von SO_2 auf CrO_3 (K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$ in saurer Lösung) entstehen 5 bis 6 % Dithionat und 94 bis 95 % Sulfat. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 77); Bassett (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 54). —

b) *Aus Sulfiten dreiwertiger Metalle.* — Die von selbst erfolgende Umwandlung des Ferrisulfites in Dithionat und Sulfit wurde zuerst von Fordos u. Gélis beobachtet. Näheres siehe unter a). —

c) *Aus Sulfaten und SO_2, bzw. aus Sulfiten und H_2SO_4.* — Ruthenisulfat reagiert mit SO_2 nach: $Ru(SO_4)_2 + SO_2 + 2H_2O = RuSO_4 + 2H_2SO_4$; $RuSO_4 + SO_2 = RuS_2O_6$. Antony u. Lucchesi (*Gazz. chim* (*ital.*) 28, (1898) 2, 139; *C.-B.* **1898**, 2, 962). — Die Sulfate der Eisengruppe von dem Typus $M''SO_4$ geben mit SO_2 nicht, wie $RuSO_4$, Dithionate; wohl aber $Fe_2(SO_4)_3$, und zwar nach: $Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 2H_2O = 2FeS_2O_6 + 2H_2SO_4$. Die Ausbeute hängt von der Temperatur ab; sie beträgt bei 0° = 80 % der Theorie, bei 95° = Null. Zuerst bildet sich $Fe_2(SO_3)_3$, das sich weiter umsetzt zu FeS_2O_6 und $FeSO_3$. Dieses reagiert mit H_2SO_4 nach: $FeSO_3 + H_2SO_4 = FeS_2O_6 + H_2O$. Antony u. Manasse (*Gazz. chim.* (*ital.*) **29**, (1899) 1, 483; *C.-B.* **1899**, 2, 516). Dementsprechend soll $MnSO_3$ ebenfalls H_2SO_4 aufnehmen, wodurch MnS_2O_6 entsteht, während $MnSO_4$ mit SO_2 nicht reagiert, im Gegensatz zu $RuSO_4$. Antony (*Gazz. chim.* (*ital.*) **32**, (1902) 1, 514; *C.-B.* **1902**, 2, 496). — Nach Meyer (*Ber.* **35**, (1902) 3429; *C.-B.* **1902**, 2, 1294) dagegen vollzieht sich eine Vereinigung von H_2SO_4 und SO_2, bzw. ihren Salzen, in wäßriger Lösung nicht. Da H_2SO_4 stärker ist als SO_2, ist es ohne Belang, ob man zu einem Sulfate SO_2 oder zu einem Sulfite H_2SO_4 gibt. $FeSO_4$ bildet in H_2SO_4-Lösung mit Na_2SO_3 weder bei 48 Stunden langem Stehen in der Kälte, noch bei 8 Stunden langem Erwärmen auf dem Wasserbade Dithionat. Auch durch Vermischen mit $NaHSO_3$-Lösung konnte kein Dithionat erhalten werden. Ebenso verhält sich $MnSO_4$. Die von Antony beobachtete Bildung von RuS_2O_6 aus $Ru(SO_4)_2$ verläuft ganz analog der unter a) beschriebenen Bildung von MnS_2O_6. Zunächst wird Ruthenisulfat, $Ru(SO_4)_2$, reduziert zu Ruthensesquisulfat, $Ru_2(SO_4)_3$; dieses gibt mit überschüssigem SO_2 Ruthensesquisulfit, $Ru_2(SO_3)_3$, welches weiter in Ruthenosulfit und -dithionat zerfällt. Meyer.

d) *Bei der Oxydation von wässrigem SO_2 oder NH_4HSO_3.* — Unter unvollkommenem Luftzutritt (bei mehrjähriger Aufbewahrung in öfter geöffneten Flaschen) bildet sich hier neben H_2SO_4 auch $H_2S_2O_6$. Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 110; *J. B.* **1847** u. **1848**, 375); Rochleder (*Ber. Wien. Akad.* **22**, (1856) 289; *J. B.* **1856**, 291). — e) *Aus SO_2 und Perschwefelsäure.* — Beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von $H_2S_2O_8$ in viel H_2SO_4. Berthelot (*Compt. rend.* **86**, (1878) 20; *J. B.* 1878, 203). — f) *Aus Sulfiten und Selen.* —

Beim Auflösen von Selen in wäßrigen Alkalisulfiten. RATHKE u. ZSCHIESCHE (*J. prakt. Chem.* **92**, (1864) 141; *J. B.* **1864**, 143). Sie entsteht dabei erst durch Zerfallen des zuerst gebildeten selentrithions. Kaliums: $K_2S_2SeO_6 = K_2S_2O_6 + Se$. RATHKE (*J. prakt. Chem.* **97**, (1866) 56; *J. B.* **1865**, 147). — g) *Angebliche Bildung aus Sulfiten und Jod.* — Beim allmählichen Zugießen einer schwachen Lösung von J in KJ zu einer schwachen Lösung von $NaHSO_3$ erhält man nach SOKOLOW u. MALTSCHEWSKY (*J. russ. phys. Ges.* **1881**, 1, 169; *Ber.* **14**, (1881) 2058) außer H_2SO_4 auch $H_2S_2O_6$ (etwa 20 % der theoretischen Menge), nach: $2NaHSO_3 + 2J = 2NaJ + H_2S_2O_6$. — Es bildet sich nur Sulfat und keine Dithionsäure, nach: $2NaHSO_3 + 4J + 2H_2O = 2NaHSO_4 + 4HJ$. SPRING u. BOURGEOIS (*Bull. soc. chim.* [2] **46**, (1886) 151; *Ber.* **19**, (1886) 657; *Arch. Pharm.* **229**, (1891) 707; *C.-B.* **1892**, 1, 372; *Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 920). Vgl. a. SPRING (*Ber.* **7**, (1874) 1161). — Von OTTO wurde die Ansicht von SOKOLOW u. MALTSCHEWSKY zunächst bestätigt (*Arch. Pharm.* **229**, (1891) 171), später bestritten (*Arch. Pharm.* **230**, (1892) 1). — h) *Durch Elektrolyse von Sulfiten.* — Bei der Elektrolyse des neutralen oder alkalischen Natriumsulfits bildet sich Dithionat bei hohem Anodenpotential neben Sulfat nach: $2SO_3'' + 2OH' + 2H + 2(+) = S_2O_6'' + 2H_2O$. Als Anode dient PbO_2; an frisch platinierten Anoden bildet sich $H_2S_2O_6$ erst durch längere anodische Polarisation, an mit Platinschwarz behafteten Anoden direkt; glatte Platinelektroden verhalten sich wie platinierte. Nach kathodischer Polarisation wird die Bildung von Dithionat stark herabgedrückt; dieselbe läßt sich durch Erhöhung der Stromdichte nicht erzwingen; sie hängt n i c h t von Verunreinigung durch MnO_2 ab. FÖRSTER u. FRIESSNER (*Ber.* **35**, (1902) 2515; *C.-B.* **1902**, 2, 415); FRIESSNER (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 265; *C.-B.* **1904**, 1, 1391).

2. *Aus Thiosulfaten und Wasserstoffperoxyd.* — Läßt man zu 33 %iger $Na_2S_2O_3$-Lösung die berechnete Menge H_2O_2 fließen und hält die Reaktion durch stetige Zugabe einer Säure stets neutral, so entsteht Dithionat, nach: $2Na_2S_2O_3 + H_2O_2 = 2NaOH + Na_2S_2O_6$. Durch überschüssiges H_2O_2 wird $H_2S_2O_6$ zu H_2SO_4 oxydiert, nach: $H_2S_2O_6 + H_2O_2 = 2H_2SO_4$. Läßt man die Reaktion alkalisch werden, so erfolgt Umsetzung nach: $16Na_2S_2O_3 + 8H_2O_2 = 12Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_4 + Na_2S_2O_6 + Na_2S_4O_6 + 8H_2O$. NABL (*Monatsh.* **22**, (1901) 737; *C.-B.* **1901**, 2, 1037). Vgl. unter $H_2S_2O_3$, S. 580. —

3. *Aus SO_2, Thiosulfaten, Trithionaten und Kaliumpermanganat.* — Entsteht durch Einwirkung von $KMnO_4$ in saurer Lsg. auf SO_2, HEEREN; PÉAN DE ST. GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 374; *J. B.* **1858**, 583); BUIGNET (*J. Pharm.* [3] **36**, (1859) 122; *J. B.* **1859**, 660); FORDOS u. GÉLIS (*J. Pharm.* [3] **36**, (1859) 113; *J. B.* **1859**, 660); DYMOND u. HUGHES (*Proc. Chem. Soc.* **1896** bis **1897**, Nr. 175, 42; *C.-B.* **1897**, 1, 629); — auf Thiosulfate, PÉAN DE ST. GILLES; — auf Trithionate, FORDOS u. GÉLIS. Mit SO_2 bilden sich zunächst H_2SO_4 und MnO_2, welches teilweise mit SO_2 Dithionsäure liefert, so daß auf 4 Mol. H_2SO_4 1 Mol. $H_2S_2O_6$ entsteht, nach: $2KMnO_4 + 6SO_2 + 2H_2O = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + H_2S_2O_6$. BUIGNET. — In alkalischen Lösungen werden die Säuren fast vollständig zu H_2SO_4 oxydiert, in sauren bildet sich mehr $H_2S_2O_6$. PÉAN DE ST. GILLES; FORDOS u. GÉLIS. — Thiosulfate geben mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lsg. $H_2S_2O_6$ neben H_2SO_4. HÖNIG u. ZATZEK (*Monatsh.* **4**, (1883) 738; *Ber.* **16**, (1883) 2661); LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 53; *C.-B.* **1893**, 1, 315). — Bei Einwirkung von $KMnO_4$ auf $Na_2S_2O_3$ in neutraler Lsg. in der Kochhitze entsteht wahrscheinlich neben H_2SO_4 auch $H_2S_2O_6$. Der Niederschlag entspricht nicht, wie STINGL u. MORAWSKI (*Ber.* **11**, (1878) 1933) annehmen, stets der Zusammensetzung $KH_3Mn_4O_{10}$; dieselbe schwankt vielmehr. HÖNIG u. ZATZEK (*Monatsh.* **7**, (1886) 48; *Ber.* **19**, (1886) 229). — Vgl. unter SO_2, S. 459, und $H_2S_2O_3$, S. 580.

4. *Aus hydroschwefliger Säure.* — Vgl. $H_2S_2O_4$, S. 435.

5. *Aus Chlorsulfonsäure.* — Bildet sich wahrscheinlich intermediär beim langen Erhitzen von $SO_2Cl(OH)$, zerfällt rasch in SO_2 und H_2SO_4. BECKURTS u. OTTO (*Ber.* **11**, (1878) 2058; *J. B.* **1878**, 207).

III. *Darstellung.* — Eine wäßrige Lösung von $H_2S_2O_6$ wird auf folgendem Wege erhalten: 1. Man leitet SO_2 durch in Wasser verteiltes Braunstein-

pulver, wobei $MnSO_4$ und MnS_2O_6 entstehen (vgl. II, 1, a, S. 593), setzt durch überschüssiges Barytwasser $MnSO_4$ und H_2SO_4 um, filtriert und scheidet das überschüssige $Ba(OH)_2$ durch hindurchgeleitetes CO_2 und nachheriges Kochen ab. Man gewinnt darauf BaS_2O_6 durch Abdampfen und Kristallisieren, löst die Kristalle in Wasser, fällt aus der Auflösung das Ba durch im genau entsprechenden Verhältnis zugefügte Schwefelsäure und dampft endlich das Filtrat zuerst durch Erwärmen, dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure bis zu D. 1.347 ab. GAY-LUSSAC u. WELTER. — HEEREN wendet auf 5 T. Wasser 1 T. sehr fein gepulverten Braunstein an, fällt das Filtrat statt durch Barytwasser durch eine wss. Lsg. von BaS, schüttelt, um den Ueberschuß desselben zu zersetzen, die Flüssigkeit mit CO_2, filtriert, kocht zur Verjagung von H_2S und CO_2 und zur Fällung von $BaCO_3$, filtriert und dampft zum Kristallisieren ab usw. — 2. Man leitet SO_2 in Wasser, welches $Fe(OH)_3$ suspendiert enthält, bis dieses zu einer dunkelroten Flüssigkeit von $Fe_2(SO_3)_3$ gelöst ist, welche nach längerer Zeit hellgrün wird und dann $FeSO_3$ und FeS_2O_6 enthält (vgl. II, 1, a, S. 594). Man fällt darauf die Lsg. durch $Ba(OH)_2$ und behandelt das BaS_2O_6 enthaltende Filtrat, wie oben angegeben. GÉLIS.

IV. *Eigenschaften.* — Ist nur in wäßriger Lösung bekannt; das Hydrat $H_2S_2O_6$ und das entsprechende Anhydrid existieren nicht; vgl. Polythionsäuren, Allgemeines, S. 590. 1. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Allgemeines.* — Die wäßrige $H_2S_2O_6$ ist wasserhell, geruchlos und schmeckt sauer. — b) *Thermochemisches.* — *Bildungswärme*: $(2SO_2,O,aq)$ . . . + 68.95 Kal.; $(2SO_2aq,O)$ . . . + 53.55 Kal.; (SO_3aq,SO_2aq) . . . — 10.08 Kal.; (S_2,O_6,H_2,aq) . . . + 279.45 Kal.; (S_2,O_5,aq) . . . + 211.09 Kal., THOMSEN (*Ber.* 5, (1872) 1016; *J. B.* 1872, 66; *Ber.* 6, (1873) 1535); (S_2,O_5,H_2O,aq) . . . + 206.8 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 777). — *Neutralisationswärme*: $(2NaOHaq,S_2O_5aq)$ . . . + 27.07 Kal., THOMSEN (*Ber.* 5, (1872) 1016; *J. B.* **1872**, 66).

c) *Elektrochemisches.* — Dithionsäure zeigt sich nach dem molekularen Leitungsvermögen als sehr starke Säure; die Zahlen gestatten jedoch keine Entscheidung, ob sie ein- oder zweibasisch ist (vgl jedoch unter V, 3a). Die Leitfähigkeit beträgt bei 25° für 1 Grammäquivalent (bezogen auf die Formel HSO_3)

in	4	16	64	256	1024	4096 l Wasser
=	79.4	83.2	87.3	90.0	91.6	90.7

OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 315; *J. B.* **1885**, 274). — Dieselbe beträgt bei 25° nach HERTLEIN (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 300):

1 Grammäquiv. gelöst in	Aequiv. Leitfähigkeit in Quecksilbereinheiten	Dissoziation
43.18 l Wasser	368.8	0.896%
86.36 „ „	378.3	0.92 „
172.72 „ „	384.8	0.935 „
345.44 „ „	391.7	0.952 „
690.88 „ „	395.5	0.961 „
1381.76 „ „	397.4	0.966 „

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions $\frac{S_2O_6}{2}$ bei 25° berechnet HERTLEIN

aus	$Na_2S_2O_6$	$K_2S_2O_6$	BaS_2O_6	$Tl_2S_2O_6$
zu	86.4	83.5	75,5	96.5

d) *Basizität der Dithionsäure.* — BERZELIUS hielt die Säure für einbasisch; auch KOLBE (*J prakt. Chem.* [2] **19**, (1879) 485; *J. B.* **1879**, 203) schloß aus seinen vergeblichen Versuchen, saure Dithionate, sowie Doppelsalze, eine Aether- und eine Aminsäure darzustellen, daß die Formel $H_2S_2O_6$ zu halbieren sei. Unter Zugrundelegung der Beobachtung von OSTWALD (*J. prakt. Chem.* **23**, (1881) 209), daß bei einbasischen Säuren die lösende Kraft, die sie auf unl. Verbindungen ausüben, durch Zusatz ihrer neutralen Salze vermehrt, bei den mehrbasischen Säuren aber vermindert wird, wies TREY (*J. prakt Chem.* [2] **31**, (1885) 223; *Ber.* **18**, (1885) 359) ein der HCl analoges Verhalten der Dithionsäure und die Richtigkeit der Formel HSO_3 nach, fand aber später (daselbst **34**, (1886) 353), daß auch die Methylendisulfosäure sich der HCl analog verhält, und somit ein völliger Beweis für die Einbasisch-

keit nicht erbracht sei. Auch nach Klüss (*Ann.* **246**, (1888) 179) liegt kein zwingender Grund vor, die Säure als zweibasisch anzunehmen. — Ostwald (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 106; *J. B.* **1887**, 312) schließt aus der Zunahme des molekularen Leitvermögens des Natriumsalzes mit der Verdünnung, daß die Dithionsäure trotz ihrer Unfähigkeit, saure Salze, Estersäuren und dergl. zu bilden, $H_2S_2O_6$ zu schreiben und zweibasisch ist. — Dies wird bestätigt von J. Meyer (*Habilitationsschrift, Breslau*, 1903; *C.-B.* **1903**, 2, 480; *Ber.* **34**, (1901) 3610), welcher die molekulare Leitfähigkeit von BaS_2O_6, sowie die Gefrierpunktserniedrigung durch $Na_2S_2O_6$ und BaS_2O_6 in W. bestimmte.

2. *Chemische Eigenschaften.* a) *Verhalten der wässrigen Lösung beim Konzentrieren; an der Luft.* — Verdunstet man wss. $H_2S_2O_6$-Lsg. im Vakuum über konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur weiter als bis zum spezifischen Gewicht 1.347 (vgl. Darst. 1, S. 596), oder erwärmt man dieselbe, so tritt Zersetzung in H_2SO_4 ein unter SO_2-Entwicklung, nach: $H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2$. Gay-Lussac u. Welter. An der Luft geht die Säure langsam in H_2SO_4 über. Heeren. —

b) *Verhalten gegen Oxydationsmittel.* — Mit Oxydationsmitteln wird H_2SO_4 gebildet. Hierbei werden 73.74 Kal. entwickelt. Thomsen (*Thermochem. Untersuchungen* 2, 262). — $H_2S_2O_6$ wird in der Kälte nicht oxydiert durch konz. HNO_3, wäßriges Chlor und $Mn_2(SO_4)_3$, Gay-Lussac; auch nicht durch wäßrige HClO, Balard. Sie entzieht keinen Sauerstoff der wäßrigen $HMnO_4$, dem PbO_2 und den in Säuren gelösten Oxyden von Hg, Ag, Au, Pt, und zersetzt weder Schwefelwasserstoffwasser noch Jodwasserstoff. Heeren. — Vgl. a. S. 590, unter c.

c) *Verhalten gegen Reduktionsmittel.* — Durch Natriumamalgam, Spring (*Bull. Acad. Belg.* [2] **45**, 151); Spring u. Bourgeois (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 920), ebenso durch Zink und HCl, Otto (*Ann.* **147**, (1868) 187; *J. B.* **1868**, 152), wird $H_2S_2O_6$ zu SO_2 reduziert. Eine Spaltung in SO_2 und H_2SO_4 findet dabei nicht statt; die Einwirkung geht selbst bei 0° vor sich. Otto. —

V. *Dithionate.* — *Dithionsaure Salze, unterschwefelsaure Salze, Hyposulfate.*

1. *Bildung.* — Vgl. unter II, S. 593.

2. *Darstellung.* — Man erhält die Dithionate durch Sättigen der Basen mit $H_2S_2O_6$ oder durch Wechselzersetzung mit dem nach III, S. 595 dargestellten Bariumsalz. — Als Ausgangsmaterial dient auch MnS_2O_6, dargestellt durch langsames Durchleiten von SO_2 durch kaltes Wasser, in welchem fein gepulverter Braunstein aufgeschlemmt ist (vgl. unter II, S. 593). Die Bildung ist eine exotherme Reaktion. Die anderen Salze werden aus MnS_2O_6 durch doppelte Umsetzung mit dem Hydroxyd dargestellt. Hertlein (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 289). — Die Alkalisalze kann man nach Hauer (*J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 229) auch direkt durch Kochen von Alkalisulfit mit MnO_2 darstellen. — Durch Erhitzen von äthylthioschwefelsaurem Natrium auf 100° entsteht $Na_2S_2O_6$. Bunte (*Ber.* **7**, (1874) 647).

3. *Eigenschaften.* a) *Allgemeines und physikalische Eigenschaften.* — Es sind nur neutrale Dithionate, $R_2S_2O_6$, und basische, aber keine sauren Salze bekannt. Allgemeine Untersuchungen über Dithionate vgl. Welter u. Gay-Lussac (*Ann. chim. phys.* **10**, (1819) 312); Heeren (*Pogg.* **7**, (1826) 55); Rammelsberg (*daselbst* **59**, (1843) 472; **128**, (1866) 332); Kraut (*Ann.* **118**, (1861) 95; **250**, (1889) 255); Marignac (*Compt. rend.* **42**, (1856) 288); Piccard (*J. prakt. Chem.* **86**, (1862) 456); Werther (*daselbst* **92**, (1864) 353); Cleve (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874] 344); Jolin (*daselbst* 553). Kristallographische Untersuchungen bes. von Heeren, Rammelsberg, Topsoë und von Fock (*Z. Kryst.* **6**, (1882) 161; **14**, (1888) 340). — Nach Fock (bei Klüss) existieren vier isomorphe Gruppen: 1) $R'_2S_2O_6$, hexagonaltetartoedrisch; R' = K, Rb, (Tl); 2) $R'_2S_2O_6,2H_2O$ rhombisch; R' = Na, Li, Ag;

3) $R''S_2O_6,4H_2O$, hexagonal-tetartoedrisch; R'' = Pb, Sr, Ca; 4) $R''S_2O_6,6H_2O$, triklin; R'' = Mg, Zn, Cd, Ni, Mn. Nach TOPSOË (*Ber. Wien. Akad.* II. Abt **66**, (1872) 5; *J. B.* **1872**, 163) ist $CdS_2O_6,6H_2O$ nicht isomorph mit den entsprechenden Salzen des Mg, Mn usw. (vgl. Bd. IV, Abt. 1, S. 130). — Die Dithionate von K, Ca, Sr, Pb zeigen Zirkularpolarisation. PAPE (*Pogg.* **139**, (1870) 224); BICHAT (*Bull. soc. chim.* [2] **20**, (1873) 436; *Compt. rend.* **77**, (1873) 1189; *J. B.* **1873**, 171). Näheres über optische Eigenschaften der Dithionate vgl. TOPSOË u. CHRISTIANSEN (*K. Danske Vidensk. Selskabs Skr. 5. Raekke 9;* ausführl. Auszug *Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 1; *Pogg. Ergänzungsband* **6**, (1873) 499; *J. B.* **1873**, 138). — Die Verwitterungsflächen an den Kristallen von $SrS_2O_6,4H_2O$, $CaS_2O_6,4H_2O$ und $PbS_2O_6,4H_2O$ sind Ellipsoide. SCHUCKE (*Z. Kryst.* **4**, (1879) 225; *J. B.* **1879**, 2). — Es sind verschiedene Doppelsalze und isomorphe Mischkristalle dargestellt worden. Vgl. SCHIFF (*Ann.* **105**, (1858) 239; *J. B.* **1858**, 85); KRAUT (*Ann.* **118**, (1861) 95; **250**, (1889) 255; *J. B.* **1861**, 118; *Ber.* **22**, (1889) R. 193); KLÜSS; FOCK u. KLÜSS (*Ber.* **23**, (1890) 3001); BODLÄNDER (*Ber.* **23**, (1890) R. 684; *Chem. Ztg.* **14**, (1890) 1140).

b) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beständigkeit.* — Die Alkali- und Erdalkalidithionate sind sowohl trocken wie in Lösung sehr beständig. Die Metallsalze sind viel unbeständiger; einige sind in fester Form überhaupt nicht darstellbar, andere zersetzen sich rasch unter Bildung von SO_2. PbS_2O_6 überzieht sich an der Luft mit einer Schicht von $PbSO_4$. KLÜSS. — $CuS_2O_6,5H_2O$ zerfließt in feuchter Luft. TOPSOË (*Ber. Wien. Akad.* 2. Abt. **69**, (1874) 261; *J. B.* **1874**, 179). — Dithionsaures Vanadintetroxyd enthält stets Sulfat beigemengt. BEVAN (*Chem. N.* **38**, (1878) 294; *J. B.* **1878**, 204). — 2. *Verhalten beim Erhitzen.* — Beim Erhitzen, zum Teil schon bei 100°, entwickeln sie 1 Mol. SO_2 und hinterlassen Sulfat. — 3. *Verhalten gegen H_2SO_4; gegen HFl.* — Die festen Salze geben mit H_2SO_4 schon bei gewöhnlicher Temperatur SO_2. — In den Dithionaten von K, Rb, Cs kann durch Behandlung mit Fluorwasserstoff (OH) durch Fl unterBildung von Fluordithionaten ersetzt werden. WEINLAND u. ALFA (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 43). Vgl. Bd. II, 1, S. 130, 208, 223. — 4. *Verhalten gegen PCl_5 und $POCl_3$.* — Beim Erhitzen der trockenen Salze mit PCl_5 entstehen $SOCl_2$ und $POCl_3$; mit $POCl_3$ zersetzen sie sich ebenfalls beim Erhitzen. KRAUT (*Ann.* **118**, (1861) 95; *J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 125; *J. B.* **1861**, 118). —

c) *Verhalten der wässrigen Lösung.* α) *Löslichkeit der Dithionate.* — Sämtliche Dithionate sind ähnlich den Nitraten in W. löslich. GAY-LUSSAC u. WELTER; HEEREN; H. ROSE. — 1 T. $BaS_2O_6,2H_2O$ löst sich in 1.1 T. siedenden Wassers, HEEREN; bei 102° in 0.994 T. Wasser; 1 T. $PbS_2O_6,4H_2O$ löst sich bei 20.5° in 0.869 T. Wasser; 1 T. $NiS_2O_6,6H_2O$ löst sich bei 12° in 0,897 T. Wasser; 1 T. $MgS_2O_6,6H_2O$ löst sich bei 17° in 0.692 T. Wasser. BAKER (*Chem. N.* **36**, (1877) 203; *J. B.* **1877**, 211). — *Lösungswärme* bei 18° nach THOMSEN (*Ber.* **11**, (1878) 1021):

Formel des Salzes	Wassermenge d. Lsg.	Lösungsw. bei 18°	Formel des Salzes	Wassermenge d. Lsg.	Lösungsw. bei 18°
$K_2S_2O_6$	500 Mol.	— 13.010 Kal.	$PbS_2O_6,4H_2O$	400 Mol.	— 8.540 Kal.
$Na_2S_2O_6$	400 „	— 5.370 „	$CuS_2O_6,5H_2O$	400 „	— 4.870 „
$Na_2S_2O_6,2H_2O$	400 „	— 11.650 „	$MgS_2O_6,6H_2O$	400 „	— 2.960 „
$Ag_2S_2O_6,2H_2O$	400 „	— 10.360 „	$MnS_2O_6,6H_2O$	400 „	— 1.930 „
$BaS_2O_6,2H_2O$	400 „	— 6.930 „	$ZnS_2O_6,6H_2O$	400 „	— 2.240 „
$SrS_2O_6,4H_2O$	400 „	— 9.250 „	$NiS_2O_6,6H_2O$	400 „	— 2.420 „
$CaS_2O_6,4H_2O$	400 „	— 7.970 „			

β) *Beständigkeit der wässrigen Lösungen.* — Die Alkali- und Erdalkalisalze sind auch in wäßriger Lösung sehr beständig; man kann die konzentrierte wäßrige Lösung bis auf 100° ohne Zersetzung erhitzen. Die

Metallsalze zersetzen sich beim Kochen der verdünnten wäßrigen Lösung unter Bildung von Sulfat; die konzentrierten Lösungen entwickeln schon bei niedriger Temperatur (einige schon bei etwa 50°) Schwefeldioxyd. Klüss.

γ) *Verhalten gegen Oxydations- und Reduktionsmittel.* — Die wäßrigen Lösungen werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch den Einfluß des Luftsauerstoffs, durch HNO_3, Cl, HClO, $HMnO_4$, PbO_2 und die in Säuren gelösten Oxyde von Hg, Ag, Au, Pt oxydiert. In der Siedehitze erzeugen HNO_3 oder Chlor auf 1 Mol. Basis 2 Mol. H_2SO_4. — Vgl. Verhalten der Polythionsäuren gegen Oxydationsmittel, S. 590, unter c. — Na_2O_2 oxydiert unvollständig zu Sulfat. Longi u. Bonavia (*Gazz. chim. (ital.)* **28**, (1898) 1, 325; *C.-B.* **1898**, 2, 255 u. 310). — Durch Zink und HCl oder durch Natriumamalgam werden die Dithionate zu Sulfiten reduziert. R. Otto (*Ann.* **147**, (1868) 187); Spring (*Ber.* **7**, (1874) 1161).

δ) *Verhalten gegen Säuren.* — Durch Säuren werden die Dithionatlösungen erst beim Kochen in SO_2 und Sulfat zersetzt ohne Schwefelausscheidung. Daher entfärben sie $KMnO_4$ nicht direkt, wohl aber nach kurzem Kochen mit H_2SO_4 oder HCl infolge der B. von SO_2 und geben mit Schwefelwasserstoffwasser Schwefel, mit $AuCl_3$ Gold. — Von SO_2 wird BaS_2O_6 nicht verändert; PbS_2O_6 liefert $PbSO_3$ und $H_2S_2O_6$. Carpenter (*Proc. Chem. Soc.* **17**, (1901) 212; *C.-B.* **1902**, 1, 96).

VI. *Konstitution.* — Vgl. Konstitution der Polythionsäuren, S. 591. Da aus K_2SO_3 und SO_3 kein $K_2S_2O_6$ gebildet wird, ist $H_2S_2O_6$ ihrer Zusammensetzung nach nur scheinbar intermediär zwischen $H_2S_2O_7$ und $H_2S_2O_5$. Schultz-Sellack (*Ber.* **4**, (1871) 109).

VII. *Analytisches.* — A. *Nachweis.* — Vgl. oben, Verhalten der wäßrigen Dithionatlösungen. — B. *Bestimmung.* — Vgl. Bestimmung der Polythionsäuren, S. 593.

B. Trithionsäure, $H_2S_3O_6$.

Langlois. *Compt. rend.* **10**, (1840) 461; *J. prakt. Chem.* **20**, (1840) 61; *Ann. Chim. Phys.* **79**, (1840) 77; *Ann.* **40**, (1841) 102; *Compt. rend.* **62**, (1866) 842; *Zeitschr. Chem.* **2**, (1866) 248; *C.-B.* **1866**, 1007; *J. B.* **1866**, 125.
Pelouze. *Ann. Chim. Phys.* **79**, (1840) 85.
Debus. *Ann.* **244**, (1888) 76.
Hertlein. *Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 289.

Niederschwefelsäure, geschwefelte Unterschwefelsäure.

I. *Geschichte.* — Entdeckt im Jahre 1841 von Langlois.

II. *Bildung.* 1. *Aus Kaliumbisulfit bzw.* SO_2. a) *Aus* $KHSO_3$ *und Schwefel.* — Durch mäßiges Erhitzen von $KHSO_3$ mit S bildet sich $K_2S_3O_6$ neben etwas K_2SO_4 und $K_2S_2O_3$. Langlois (*Compt. rend.* **10**, (1840) 461). Die Bildung von $K_2S_2O_3$ ist wesentlich, aber die von K_2SO_4 nur die Folge zu starker Erhitzung, wodurch $K_2S_3O_6$ zersetzt wurde: $6KHSO_3 + 2S = 2K_2S_3O_6 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$. Pelouze. Vgl. auch unter b). — b) *Beim Erhitzen einer Lösung von* $KHSO_3$. — Eine verd. Lsg. in geschlossenen Glasröhren im Wasserbade erhitzt und vier Jahre lang sich selbst überlassen, enthielt nur Schwefel, $K_2S_3O_6$ und K_2SO_4, aber keine andere Schwefelverbindung. Bei der Darstellung nach a) wirkt wahrscheinlich weder der zugesetzte Schwefel noch der Sauerstoff der Luft mit; in beiden Fällen entsteht wahrscheinlich die Trithionsäure durch Spaltung der schwefligen Säure nach: $10KHSO_3 = 5K_2SO_4 + H_2S_3O_6 + 2S + 4H_2O$. Saintpierre (*Compt. rend.* **62**, (1866) 632; *J. B.* **1866**, 124). — Die anfänglich gelbe Färbung der Flüssigkeit (s. unten), welche nach Bildung der Trithionsäure verschwindet, weist auf Mitwirkung des Schwefels hin; auch bildet die Schwefelsäure sich nicht in erheblicher Menge. Da sich nach Plessy Trithionat auch aus Thiosulfat und SO_2 bildet (vgl. unter 2), so verläuft die Einwirkung von S auf $KHSO_3$ wahrscheinlich in zwei Phasen: $6KHSO_3 + 2S = 2K_2S_3O_6 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$ und: $2K_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2K_2S_3O_6 + S$. Langlois. — c) *Aus* $KHSO_3$ *und* K_2S *durch Einwirkung von* SO_2. — Läßt man SO_2 auf gemischte Lösungen von K_2S und $KHSO_3$ einwirken, so bildet sich $K_2S_3O_6$ nach:

$K_2S + 4KHSO_3 + 4SO_2 = 3K_2S_3O_6 + 2H_2O$. CHANCEL u. DIACON (*Compt. rend.* 56, (1863) 710; *J. B.* **1863**, 150). — d) *Aus $KHSO_3$ oder SO_2 und $K_2S_2O_3$.* — Vgl. unter 2, a) und b). — e) *Aus SO_2* und *H_2S.* — Vgl. allgemeine Bildungsweisen der Polythionsäuren, S. 587; ferner unter 3. — f) *Aus SO_2 bzw. K_2SO_3 und Chlo hwefel.* — Vgl. unter 3 und 6. —

2. *Aus Thiosulfaten.* a) *Aus $K_2S_2O_3$ und SO_2.* — Bildet sich bei der Einwirkung von SO_2 auf konzentrierte $K_2S_2O_3$-Lösung, nach: $2K_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2K_2S_3O_6 + S$. Vgl. PLESSY (*J. prakt. Chem.* 33, (1844) 348). — Diese Gleichung entspricht nicht den Tatsachen, da sich nicht einmal die Hälfte des hiernach berechneten Schwefels bildet; der fehlende Schwefel ist als $K_2S_4O_6$ und $K_2S_5O_6$ in Auflösung. DEBUS (*Ann.* 244, (1888) 170). Bei einem Ueberschuß von SO_2 bildet sich überhaupt kein Polythionat. DEBUS; HERTLEIN (*Z. physik. Chem.* 19, (1896) 291). — Nach VILLIERS (*Compt. rend.* 108, (1889) 42; *Ber.* 22, (1889) R. 222) verläuft die Reaktion mit $Na_2S_2O_3$ nach: $2Na_2S_2O_3 + 3SO_2 = Na_2S_4O_6 + Na_2S_3O_6$, während BAKER (*Chem. N.* 36, (1877) 203; *J. B.* **1877**, 212) mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. überhaupt kein Trithionat, sondern nur Kristalle von $Na_2S_2O_3$ erhalten hatte. Vgl. S. 578. — b) *Aus $K_2S_2O_3$ und $KHSO_3$.* — Beim Zusammenkristallisieren einer Mischung von $K_2S_2O_3$ und $KHSO_3$, nach: $2K_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2K_2S_3O_6 + S$. Die nach 1, a) und nach 2, b) erhaltene Lösung scheidet, wenn sie nicht zu konzentriert ist, beim Sieden keinen Schwefel ab, sie gibt mit $Hg(CN)_2$ keinen oder nur einen geringen Nd. und unterscheidet sich dadurch von der durch Wiederauflösen der Kristalle erhaltenen Flüssigkeit; die Trithionsäure bildet sich daher wahrscheinlich erst beim Kristallisieren. Die Bildung erklärt sich durch die bei der Annahme der festen Gestalt frei werdenden Wärme, welche den zur Erzeugung des gelösten Salzes nötigen Wärmeverbrauch überwiegt. RATHKE (*J. prakt. Chem.* 95, (1865) 1; *J. B.* **1865**, 164; *Ann.* 161, (1872) 171; *J. B.* **1872**, 97). — c) *Aus Zinkthiosulfat.* — Bildet sich beim Abdampfen einer Lösung von Zn in H_2SO_3, wahrscheinlich aus ZnS_2O_3, nach: $2ZnS_2O_3 = ZnS + ZnS_3O_6$. FORDOS u. GÉLIS (*Compt. rend.* 16, (1843) 1070). — Vgl. dagegen bei $H_2S_2O_4$, S. 431. — d) *Aus Doppelsalzen der Thioschwefelsäure.* — Beim Kochen der Doppelsalze bildet sich Trithionat nach: $2HgNaS_2O_3 = Hg_2S + Na_2S_3O_6$. SPRING (*Ber.* 7, (1874) 1159). — e) *Aus $Na_2S_2O_3$ und H_2O_2.* — $Na_2S_3O_6$ bildet sich beim Eintropfen von H_2O_2 in eine Lsg. von $Na_2S_2O_3$ bei 0 bis 10°. WILLSTÄTTER (*Ber.* 36, (1903) 1831). — f) *Angebliche Synthese aus Alkalisulfit und -thiosulfat mittels Jod.* — Die von SPRING anfänglich (*Ber.* 7, (1874) 1159) angenommene Bildung nach: $Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_3O_6 + 2NaJ$ ist nach den Untersuchungen von COLEFAX (*Chem. N.* 65, (1892) 47; 66, (1892) 292); *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 1083; *C.-B.* **1892**, 1, 372; **1893**, 1, 193) irrig; die Anwesenheit von Trithionat beruht auf einer sekundären Reaktion zwischen Tetrathionat und Sulfit, welche bei langsamer Wirkung des Jods vor sich geht. Vgl. SPRING (*Chem. N.* 65, (1892) 247; *C.-B.* **1892**, 2, 29). — g) *Bei der Elektrolyse von $(NH_4)_2S_2O_3$.* — Bildet sich an der Anode neben S, H_2SO_4, H_2SO_3 und $H_2S_4O_6$ infolge Einwirkung von SO_2 auf $H_2S_2O_3$. PIERRON (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 477; *C.-B.* **1899**, 2, 87).

3. *Aus den höheren Polythionsäuren.* a) *Durch freiwillige Zersetzung.* — Vgl. allgemeine Bildungsweisen und Eigenschaften der Polythionsäuren, S. 588, unter c, und S. 590; ferner bei $H_2S_4O_6$, S. 607, und bei $H_2S_5O_6$, S. 611, 613, 614. — b) *Durch Einwirkung von SO_2.* — Vgl. Verhalten der WACKENRODER'schen Fl. gegen SO_2 (S. 589); und Verhalten der Polythionsäuren gegen SO_2, (S. 591). — Die Angabe BAUMANN'S (*Arch. Pharm.* [2] 33, (1843) 286), daß aus Dithionaten und Schwefel Trithionsäure entstehe, ist unrichtig. KESSLER; LANGLOIS.

4. *Aus Ammoniumsulfat und MnS bzw. P_2S_5.* — Bei der Einw. von $(NH_4)_2SO_4$ auf MnS entwickeln sich in der Kälte NH_3 und H_2S; in der Lsg. bildet sich Trithionat neben Sulfat, aber kein $(NH_4)_2S$. Auch beim Erhitzen von $(NH_4)_2SO_4$ mit P_2S_5 bildet sich im Rückstand etwas $(NH_4)_2S_3O_6$. SPRING (*Ber.* 7, (1874) 1159).

5. *Aus Alkalisulfiden oder -polysulfiden und Kaliumpermanganat.* — Entsteht bei gegenseitiger Einw. derselben in der Kälte neben H_2SO_4 und Schwefel. Hönig u. Zatzek (*Monatsh.* 4, (1883) 738; *Ber.* **16**, (1883) 2661).

6. *Aus Chlorschwefel und Sulfiten bzw. SO_2.* — S_2Cl_2 und SCl_2 geben mit Sulfit Trithionat nach: $2K_2SO_3 + S_2Cl_2 = K_2S_3O_6 + 2KCl + S$ und $2K_2SO_3 + SCl_2 = K_2S_3O_6 + 2KCl$ (vgl. S. 591, unten, u. S. 605). Spring (*Ber.* 6, (1873) 1108). — Ueber die Bildung bei der Einwirkung von SO_2 auf S_2Cl_2 und Wasser vgl. Debus (*Ann.* **244**, (1888) 172); ferner bei $H_2S_4O_6$, S. 605, unter 3).

7. *Aus Schwefelstickstoff.* — Bildet sich beim Verseifen von N_4S_4 mit Wasser oder NH_3. Vgl. Ruff u. Geisel (*Ber.* **37**, (1904) 1573).

III. *Darstellung.* — Eine wäßrige Lösung von $H_2S_3O_6$ wird erhalten, wenn man zu einer kaltgesättigten Lösung des Kaliumsalzes (s. Bildung und $K_2S_3O_6$, Bd. II, Abt. 1, S. 63) in kleinen Anteilen die zur Fällung des Kaliums erforderliche Menge Silicofluorwasserstoffsäure, Kessler (*Pogg.* **74**, (1848) 250), oder Weinsäure, besser noch Ueberchlorsäure, Langlois (*Compt. rend.* **10**, (1840) 461), fügt und vom ausgeschiedenen Kaliumsalz die wss. Lsg. der Trithionsäure abfiltriert.

IV. *Eigenschaften.* — Existiert nur in wäßriger Lösung. Die Verb. $H_2S_3O_6$ als solche und das entsprechende Anhydrid sind nicht bekannt. — 1. *Physikalische Eigenschaften.* — Wasserhelle, bei großer Konzentration etwas sirupartige Flüssigkeit, nicht sehr ätzend, geruchlos, von saurem und etwas herbem und bittrem Geschmack. Langlois. — *Bildungswärme:* $(S_3,O_5,aq) \ldots + 201.76$ Kal., Thomsen (*Thermochem. Untersuchungen.* Bd. II, 265); ... + 211.4 Kal., Berthelot (*Compt. rend.* **108**, (1889) 775). In einer anderen Mitteilung (*Ber.* 5, (1872) 1019) gibt Thomsen dafür den Wert . . . + 208.03 Kal. an. — $(2SO_2,S,O,aq) \ldots + 65.886$ Kal. — Vgl. auch S. 590. — Die *Wanderungsgeschwindigkeit* des Anions $^1/_2S_3O_6$ beträgt bei $25^0 = 72.8$ Einheiten. Hertlein (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 301).

2. *Chemisches Verhalten.* a) *Verhalten der wässrigen Lösung beim Aufbewahren und beim Erhitzen.* — Die Lösung von $H_2S_3O_6$ ist nur sofort nach der Bereitung völlig rein und befindet sich bei gewöhnlicher Temperatur im Zustande fortwährender, aber langsamer Zersetzung unter Ausscheidung von Schwefel, Entwicklung von SO_2 und Bildung von H_2SO_4, nach: $H_2S_3O_6 = H_2SO_4 + SO_2 + S$. Langlois; Debus. Diese Zersetzung ist nach Wochen noch nicht beendet; so wurde nach 14 Tagen noch viel $H_2S_3O_6$ nachgewiesen; H_2SO_4 und $H_2S_5O_6$ hatten sich in reichlicher Menge gebildet, waren aber gleich nach der Bereitung nicht gefunden worden. Debus. Vgl. unter Verhalten der Wackenroder'schen Lösung, S. 589, und der Polythionsäuren, S. 590. — Die verdünnte wäßrige Lösung läßt sich nach Langlois durch Abdampfen bei geringer Wärme oder besser im Vakuum über H_2SO_4 konzentrieren; nach Kessler selbst bei 0^0 nicht ohne Zersetzung. (Vgl. Verhalten der Wackenroder'schen Flüssigkeit beim Konzentrieren, S. 589). — Bei 80^0 und beim Abdampfen auf dem Wasserbad findet dieselbe Zersetzung wie beim Aufbewahren statt, nur bedeutend schneller.

b) *Verhalten gegen Säuren.* — Gegenwart anderer Säuren in der Lösung macht die Trithionsäure haltbarer. Fordos u. Gélis (*Ann. Chim. Phys.* [3] **28**, (1850) 451; *J. B.* **1850**, 265). — Nach Langlois sind dagegen HCl und $HClO_4$ ohne Wirkung; konz. H_2SO_4 verursacht nur durch die Erhitzung, die sie bewirkt, Zersetzung. — HCl und verd. H_2SO_4 wirken in der Kälte nicht ein; beim Kochen entwickelt sich H_2S, und erst nach längerem Kochen scheidet sich S aus. Spring (*Ber.* 7, (1874) 1159). — HNO_3 verwandelt die Lösung unter Stickoxydentwicklung und Fällung von S in H_2SO_4. $HClO_3$ oxydiert schnell unter Abscheidung von S und Entwicklung von Cl zu H_2SO_4. Aehnlich wirkt HJO_3. Langlois. — Verhalten gegen SO_2 vgl. unter Ver-

halten der WACKENRODER'schen Lösung und der Polythionsäuren gegen SO_2, S. 589 und 591.

c) *Verhalten gegen Schwefelwasserstoff.* — Im Gegensatz zu $H_2S_4O_6$ (vgl. S. 607) und $H_2S_5O_6$ (vgl. S. 612) wird $H_2S_3O_6$ durch H_2S nicht nur nicht zersetzt, sondern sogar beständiger gemacht. Dagegen wird bei gleichzeitiger Anwesenheit von $H_2S_4O_6$ oder $H_2S_5O_6$ auch $H_2S_3O_6$ angegriffen, indem der aus H_2S und $H_2S_4O_6$ bzw. $H_2S_5O_6$ entstehende Schwefel sich in statu nascendi mit $H_2S_3O_6$ zu $H_2S_4O_6$ bzw. $H_2S_5O_6$ verbindet usw. DEBUS.

d) *Reaktionen mit Metallsalzen.* — $CuSO_4$ zersetzt die Säure vollständig beim Kochen, indem CuS ausfällt. — $HgNO_3$ in kleinen Mengen erzeugt einen bleibenden schwarzen Niederschlag von HgS, im Ueberschuß bildet es einen schwarzen Niederschlag, der nach kurzer Zeit weiß wird. SPRING (*Ber.* 7, (1874) 1159). — Mit $HgCl_2$ entsteht ein vollkommen weißer Niederschlag, der aus einer Verbindung von HgS und $HgCl_2$ ohne freien Schwefel besteht; mit $Hg(CN)_2$ anfänglich kein, allmählich ein gelber Niederschlag, der sich langsam in der Kälte, schnell beim Kochen schwärzt. — $AgNO_3$ erzeugt eine reinweiße Fällung, die rasch gelb, dann schwarz wird. Vgl. SPRING; DEBUS. — Gegen ammoniakalische Silberlösung verhält sich $H_2S_3O_6$ wie $H_2S_4O_6$, vgl. S. 607. Unterscheidung von den anderen Polythionsäuren vgl. S. 591.

V. *Trithionate.* — Trithionsäure ist zweibasisch; es sind aber nur Salze $M^I_2S_3O_6$ bekannt. — a) *Darstellung.* — Am bekanntesten ist das Kaliumsalz, das zur Gewinnung der freien Säure (vgl. S. 601) nach einer der folgenden Methoden erhalten wird: 1. Man mischt die Lsgg. von $K_2S_2O_3$ und $KHSO_3$ und läßt durch Verdunsten kristallisieren. RATHKE. — 2. Man leitet SO_2 zu einer Lösung von $K_2S_2O_3$ in einer Mischung von 7 T. Wasser und 1 T. Alkohol, löst das abgeschiedene Kristallpulver von $K_2S_3O_6$ in Wasser von 50 bis 60°, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und vermischt mit dem achten Teil Alkohol. Beim Erkalten kristallisiert das Salz aus. PLESSY. — 3. Man schüttelt die Lösungen von 4 Mol. $KHSO_3$ und 1 Mol. K_2S anhaltend zusammen, wobei sie sich erwärmen, ohne Schwefel abzuscheiden, leitet SO_2 ein bis zur Sättigung, dampft die in dünner Schicht in flachen Gefäßen ausgebreitete Flüssigkeit rasch ab und kristallisiert den Rückstand wie bei 2) um. CHANCEL u. DIACON. — 4. Man erhitzt eine gesättigte Lösung von $KHSO_3$ mit Schwefelblumen im Kolben drei bis vier Tage lang (aber nicht bis zum Kochen, wodurch die Verbindung zerstört werden würde), bis die anfangs eingetretene gelbe Färbung der Flüssigkeit verschwunden ist. Es entsteht unter Entw. von Schwefeldioxyd $K_2S_3O_6$ neben etwas K_2SO_4 und $K_2S_2O_3$. Die heiß filtrierte Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten durch Ausscheiden von Schwefel, der sich nebst etwas K_2SO_4 den sich abscheidenden Kristallen von $K_2S_3O_6$ beimengt; durch Auflösen in wenig lauwarmem Wasser, Filtrieren und Erkalten erhält man das Salz rein. LANGLOIS. Vgl. auch Bd. II, Abt. 1, S. 63 betr. der Methoden von SPRING u. HERTLEIN. — Das Natriumsalz wird durch Oxydation von $Na_2S_2O_3$ mit H_2O_2 dargestellt. Vgl. WILLSTÄTTER (*Ber.* **36**, (1903) 1831; *C.-B.* **1903**, 2, 186) und Bd. II, Abt. 1, S. 341. — Das Thalliumsalz $Tl_2S_3O_6$ enthält stets etwas Sulfat. BEVAN (*Chem. N.* **38**, (1878) 294; *J. B.* 1878, 204).

b) *Eigenschaften.* — *α*) In der Glühhitze zersetzen sich die Trithionate; $K_2S_3O_6$ in S, SO_2 und K_2SO_4, nach: $K_2S_3O_6 = K_2SO_4 + SO_2 + S$. LANGLOIS.

β) *Verhalten der wässrigen Lösung.* — Von den Trithionaten sind das K-, Ba-, Sr-, Ca-, Mg-, Al-, U-, Pb-, Zn-, Co-, Ni-, Cu-Salz in Wasser leicht löslich, das Mercuri-, Mercuro- und Ag-Salz schwer löslich. — 1. *Verhalten*

beim Aufbewahren; beim Erhitzen. — Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes wird beim Aufbewahren sauer. Zunächst (nach etwa zwei Tagen) entstehen Tetrathionat, Sulfat und SO_2 ohne Schwefelausscheidung und Bildung von Pentathionat, nach: $2K_2S_3O_6 = K_2S_4O_6 + K_2SO_4 + SO_2$. Später (nach etwa sechs Tagen) enthält die Lösung auch Pentathionat, nach: $3K_2S_3O_6 = K_2S_5O_6 + 2K_2SO_4 + 2SO_2$. Erst nachdem sich eine größere Menge $K_2S_5O_6$ gebildet hat, tritt Schwefelausscheidung ein. Dies erklärt sich dadurch, daß der durch Zersetzung des Trithionats nach: $K_2S_3O_6 = K_2SO_4 + SO_2 + S$ entstehende Schwefel sich zunächst in statu nascendi mit noch unzersetztem Trithionat zu Tetra-, bzw. Pentathionat verbindet. Debus. (Vgl. S. 590). — Beim Kochen tritt Zersetzung in Kaliumsulfit, SO_2 und Schwefel ein. Pelouze. — HgS_3O_6 zerfällt beim Kochen in Sulfid und Schwefelsäure, nach: $HgS_3O_6 = HgS + 2SO_3$. Kessler.

2. *Verhalten gegen Säuren.* — Durch verdünnte H_2SO_4 wird die Selbstzersetzung des Trithionats weder verzögert noch verhindert. Debus. Konzentrierte H_2SO_4 fällt unter Wärmeentwicklung Schwefel und macht SO_2 frei. — HNO_3 wirkt heftig, entwickelt NO und scheidet S ab. — HCl, selbst konzentrierte, $HClO_3$ und HJO_3 zersetzen die aus dem Trithionat freigemachte Säure nicht. Fordos u. Gélis. — Verhalten gegen SO_2 vgl. S. 589 u. 591.

3. *Verhalten gegen Schwefelwasserstoff.* — Es tritt Zersetzung unter Bildung von Sulfat, Thiosulfat und Schwefel ein, nach: $2K_2S_3O_6 + 5H_2S = K_2SO_4 + K_2S_2O_3 + 8S + 5H_2O$. Debus. Vgl. S. 602. — K_2S wandelt das Trithionat ohne Schwefelabscheidung in Thiosulfat um, nach: $K_2S_3O_6 + K_2S = 2K_2S_2O_3$. Chancel u. Diacon. — PbS_3O_6 bildet beim Kochen mit PbS Bleithiosulfat. Spring (*Ber.* **7**, (1874) 1159). —

4. *Verhalten gegen Chlor, Brom; gegen $KMnO_4$.* — Beim Durchleiten von Chlor entsteht H_2SO_4, ebenso bei Behandlung mit Brom. Bei der Oxydation durch Br werden 161.6 Kal. entwickelt. Berthelot (*Compt. rend.* **108**, (1889) 774; *Ber.* **22**, (1889) R. 318). — Verhalten gegen $KMnO_4$ vgl. S. 595, unter 3, und S. 590, unter c.

5. *Verhalten gegen Alkalien.* — Beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali verwandelt sich die Trithionatlösung in Thiosulfat und Sulfit, ohne eine Spur von Sulfat zu bilden, nach: $2K_2S_3O_6 + 6KOH = K_2S_2O_3 + 4K_2SO_3 + 3H_2O$. Fordos u. Gélis. Diese Reaktion tritt in der Kälte nicht ein; sie vollzieht sich unter Wärmeentwicklung. Berthelot (*Compt. rend.* **108**, (1889) 927). — Beim Kochen mit KOH entstehen $K_2S_2O_3$ und K_2SO_4, aber kein K_2S, nach: $K_2S_3O_6 + 2KOH = K_2S_2O_3 + K_2SO_4 + H_2O$; daher gibt Bleiacetat keinen schwarzen Niederschlag. Kessler. — Mit Natrium bilden sich Thiosulfat und Sulfit, nach: $K_2S_3O_6 + 2Na = KNaS_2O_3 + KNaSO_3$; mit mehr Na zerfällt das Thiosulfat weiter in Sulfid und Sulfit. Muck (*Ber.* **4**, (1871) 446); Spring (*Ber.* **7**, (1874) 1159).

6. *Reaktionen mit Metallsalzen.* — Mit $CuSO_4$ entsteht beim Kochen schwarze Fällung von CuS. Diese Reaktion tritt nur ein, wenn kein oder wenigstens nur sehr wenig Sulfit zugegen ist; im anderen Falle wird $CuSO_4$ reduziert und ein Cuprokaliumdoppelsalz der Trithionsäure erzeugt. Spring (*Ber.* **6**, (1873) 1108). — Die wäßrige Trithionatlösung entfärbt eine Lösung von $Mn_2(SO_4)_3$; fällt in der Kälte nicht die Salze von Ba (außer beim Erhitzen, wobei $BaSO_4$ entsteht, Pelouze; Debus), ferner von Sr, Ca, Mg, Al, U, Pb, Zn, Co, Ni und Cu. Mit Mercurosalzen gibt sie einen schwarzen Niederschlag von HgS, mit Mercurisalzen einen weißen von Hg_2SO_4; mit $AgNO_3$ einen gelbweißen, der durch Bildung von Ag_2S schnell schwarz wird. Langlois. $Hg(NO_3)_2$ gibt eine grünlich braune Fällung, die beim Erwärmen schwarz und dann beim Kochen weiß wird. Willstätter (*Ber.* **36**, (1903) 1831).

7. *Verhalten bei der Elektrolyse.* — Bei der Elektrolyse entsteht am positiven Pol $KHSO_4$. FORDOS u. GÉLIS.

VI. *Konstitution.* — Vgl. Konstitution der Polythionsäuren, S. 591.

VII. *Analytisches.* A. *Nachweis.* — Vgl. Reaktionen mit Metallsalzen S. 602 und S. 603, ferner S. 591. — B. *Bestimmung.* — Vgl. unter Polythionsäuren, Allgemeines, S. 593.

C. Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$.

FORDOS u. GÉLIS. *Compt. rend.* **15**, (1842) 920; *Ann.* **44**, (1842) 217; *Ann. Chim. Phys.* [3] **8**, (1843) 349.
DEBUS. *Ann.* **244**, (1888) 76.
HERTLEIN. *Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 289.
Vgl. ferner Literatur bei Pentathionsäure.

I. *Geschichte.* — Entdeckt im Jahre 1842 von FORDOS u. GÉLIS bei der Einwirkung von Jod auf Natriumthiosulfat.

II. *Bildung.* 1. *Aus Thiosulfaten.* a) *Durch Einwirkung von Jod, Chlor und Halogensauerstoffsäuren.* — Vgl. unter $H_2S_2O_3$, S. 579. — Die Bildung aus $K_2S_2O_3$ und J tritt unter starker Wärmeentwicklung augenblicklich ein, da es eine einfache Ionenreaktion ist; Cl und Br können nicht in demselben Sinne gebraucht werden, da die Ionisierungstendenz dieser beiden Halogene zu stark ist und das gebildete Tetrathionat dadurch weiter oxydiert würde. HERTLEIN (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 289). — Bildet sich nach LUNGE (*Ber.* **12**, (1879) 404) als Hauptprod. bei der Einw. von Cl auf Thiosulfate. LUNGE's Versuche wurden zwar mit Hypochlorit, nicht mit freiem Cl ausgeführt, wie es den in der Praxis wesentlich in Betracht kommenden Bedingungen entspricht, aber die Fl. wird hierbei stets sauer, so daß die Wrkg. des freien Cl eintreten mußte. Neben der hauptsächlichsten B. von $H_2S_4O_6$ nach: $2Na_2S_2O_3 + 2Cl = Na_2S_4O_6 + 2NaCl$ bilden sich auch freie Säuren nach der gewöhnlich angenommenen Reaktionsgleichung: $Na_2S_2O_3 + 8Cl + 5H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl$ (vgl. bei $H_2S_2O_3$, S. 579); ferner tritt H_2S-Entw. und nach längerem Stehen Schwefelausscheidung ein, indem sich gleichzeitig ein Teil des Thiosulfates spaltet nach: $2Na_2S_2O_3 = Na_2S_3O_6 + Na_2S$, und Na_2S durch die frei gewordenen Säuren zersetzt wird; die Schwefelausscheidung rührt sowohl von der allmählichen Zersetzung des intermediär gebildeten Trithionates her, als auch von der Einw. freier Säure auf $Na_2S_2O_3$, wobei sich SO_2 bildet, welches mit H_2S nach: $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$ Schwefel gibt. Diese letzte Rk. tritt aber nur bei Anwendung eines großen Ueberschusses an Thiosulfat ein; dasselbe gilt von der auch bisweilen als Reaktionsgleichung zwischen Cl und $Na_2S_2O_3$ aufgestellten Gleichung: $Na_2S_2O_3 + 2Cl + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl + S$. — Schon durch die Rk.: $2Na_2S_2O_3 = Na_2S_3O_6 + Na_2S$ wird soviel Thiosulfat zersetzt, daß als Endresultat nicht ganz 1 At. Cl von 1 Mol. $Na_2S_2O_3$ gebunden wird, wie es die quantitative B. von $H_2S_4O_6$ nach: $2Na_2S_2O_3 + 2Cl = Na_2S_4O_6 + 2NaCl$ verlangen würde. Bei einem Ueberschuß von Hypochlorit wird von jedem Mol. Thiosulfat noch weniger als 1 At. Cl gebunden. Noch ungünstiger wird das Verhältnis, wenn die mit W. verd. NaClO-Lsg. erst mit Na_2CO_3 zur Abstumpfung der mit Thiosulfat entstehenden freien Säuren und dann allmählich mit Thiosulfatlsg. versetzt wird. LUNGE. — NaClO, $KClO_3$, FORDOS u. GÉLIS; SPRING (*Bull. Acad. Belg.* **42**, (1876) 103), KJO_3, SONSTADT (*Chem. N.* **26**, (1872) 98; *J. B.* **1872**, 181), geben mit Thiosulfatlösungen beim Ansäuern mit H_2SO_4 Tetrathionat. Vgl. LUNGE. — b) *Durch Einwirkung von Metallsalzen.* — Im allgemeinen geben Metallsalze mit $Na_2S_2O_3$ Tetrathionat, wenn das Metalloxyd eine Reduktion erfährt oder $Na_2S_2O_3$ im Ueberschuß vorhanden ist. VORTMANN (*Ber.* **22**. (1889) 2307). Daher bildet sich Tetrathionat aus $Na_2S_2O_3$ und *Ferrisalzen* oder bei der Oxydation von FeS_2O_3 an der Luft, nach: $2Na_2S_2O_3 + 2FeCl_3 = 2NaCl + FeCl_2 + Na_2S_4O_6$. FORDOS u. GÉLIS. In sehr sauren oder in warmen Lösungen entsteht hierbei auch etwas H_2SO_4. SCHERER (*Gel. Anz. d. Bayr. Akad.* 1859, 194). — Analog wirken *Cuprisalze*: $2CuS_2O_3 = Cu_2S_4O_6$. FORDOS u. GÉLIS; CHANCEL u. DIACON. — Bildet sich bei Einwirkung von As_2O_3, $SbCl_3$, $SnCl_2$ und $SnCl_4$ auf $Na_2S_2O_3$ nach: $As_2O_3 + 9H_2S_2O_3 = As_2S_3 + 3H_2S_4O_6 + 3SO_2 + 6H_2O$. VORTMANN. Vgl. unter $H_2S_2O_3$, S. 581 u. 582. — c) *Mit*

Superoxyden. — Bei vorsichtigem Zusatz von H_2SO_4 zu einem in Wasser verteilten Gemenge von PbS_2O_3 oder BaS_2O_3 und BaO_2 oder PbO_2, nach: $2PbS_2O_3 + PbO_2 + 2H_2SO_4 = PbS_4O_6 + 2PbSO_4 + 2H_2O$. CHANCEL u. DIACON (*Compt. rend.* **56**, (1863) 710; *J. B.* **1863**, 150). — Aus $Na_2S_2O_3$ und H_2O_2, jedoch nur wenn das entstehende NaOH sofort neutralisiert wird, nach: $2Na_2S_2O_3 + H_2O_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaOH$; im anderen Falle wirkt das gebildete NaOH zersetzend unter Bildung von $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3 und Na_2SO_4. NABL (*Ber.* **33**, (1900) 3554). Vgl. dagegen WILLSTÄTTER (*Ber.* **36**, (1903) 1831; auch unter $H_2S_2O_3$, S. 580; unter $H_2S_3O_6$, S. 600; unter $Na_2S_2O_3$, Bd. II, Abt. 1, S. 341). — d) *Mit Persulfaten.* — Bei Zersetzung von Thiosulfaten durch Persulfate. MARSHALL (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 396; *C.-B.* **1897**, 2, 173). — e) *Durch Einwirkung von SO_2; SeO_2.* — Bildet sich beim Durchleiten von SO_2 durch Thiosulfatlösungen neben Trithionat und Pentathionat. Vgl. DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 169); VILLIERS (*Ber.* **22**, (1889) R. 222; *Compt. rend.* **108**, (1889) 42). Näheres, auch über die von VILLIERS anfänglich vermutete Bildung von „$Na_2S_4O_8$“ vgl. unter $H_2S_2O_3$, S. 578. — SeO_2 reagiert mit $Na_2S_2O_3$ nach: $SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 = 2Na_2S_4O_6 + Se + 2Na_2O$. NORRIS u. FAY (*Americ. Chem. J.* 18, (1896) 703; **23**, (1901) 119; *C.-B.* **1900**, 1, 710). — f) *Mit Chlorschwefel.* — Bei der Einwirkung von SCl_2 oder S_2Cl_2 auf $K_2S_2O_3$ konnte als schwefelreichste Verbindung nur $K_2S_4O_6$ erhalten werden. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **1881**, 1, Nr. 2; *J. B.* **1881**, 167). — g) *Durch Elektrolyse.* — Bildet sich bei der Elektrolyse von $(NH_4)_2S_2O_3$ an der Anode. Entsteht hierbei nicht durch direkte Addition von zwei Resten, da ihre Menge mit steigender Stromdichte nicht analog der Perschwefelsäure und Oxalsäure zu-, sondern abnimmt; $H_2S_4O_6$ entsteht vielmehr durch Oxydation der $H_2S_2O_3$ mittels des bei der Elektrolyse der H_2SO_4 entstehenden Sauerstoffs. PIERRON (*Bull. soc chim.* **21**, (1899) 477; *C.-B.* **1899**, 2, 87). — Als Nebenprodukte bilden sich bei der Elektrolyse S, H_2S, SO_2 und H_2SO_4. FAKTOR (*Pharm. Post.* **34**, (1901) 769; *C.-B.* **1902**, 1, 164). — In neutraler Lösung bildet sich zwischen —0.75 und —0.95 Volt nur S_4O_6''. THATCHER (*Z. physik. Chem.* 47, (1904) 691; *C-B.* **1904**, 1, 1321).

2. *Aus SO_2 und H_2S bzw. Schwefel.* — Vgl. WACKENRODER'sche Flüssigkeit, S. 588, und Tetrathionate, S. 607). — Nach SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [2] 45, (1878) Nr. 5; *J. B.* **1878**, 206) verläuft die Reaktion wie folgt: $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$; $SO_2 + H_2O + S = H_2S_2O_3$; $SO_2 + 2H_2S_2O_3 = H_2SO_2 + H_2S_4O_6$. Die Richtigkeit dieser Gleichung beweist SPRING dadurch, daß es in der Tat möglich ist, durch Einw. von SO_2 auf Schwefelblumen $H_2S_4O_6$ zu erhalten (vgl. d. Bd. S. 458), ferner dadurch, daß die nach der letzten Gleichung sich gleichzeitig bildende hydroschweflige Säure (über die Formel H_2SO_2 vgl. S. 430) sich durch die starke Entfärbung von Indigolsg. nachweisen läßt. (Vgl. indessen Allgemeine Bildung der Polythionsäuren, S. 588). — SPRING nimmt auf Grund der von ihm behaupteten Nichtexistenz der Pentathionsäure die Bildung von $H_2S_4O_6$ bei allen Reaktionen an, die nach anderen Forschern zu $H_2S_5O_6$ führen; vgl. $H_2S_5O_6$, S. 612. — Nach DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 177) dagegen reagiert *nur* der Schwefel in statu nascendi mit SO_2. Vgl. auch d. Bd. S. 458. — Bei der Reaktion zwischen H_2S_2 und SO_2 bildet sich $H_2S_4O_6$ unter gleichzeitiger Abscheidung von S und Bildung einer Indigo entfärbenden Lösung ($H_2S_2O_4$). SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **1**, (1881) Nr. 2; *J. B.* **1881**, 166).

3. *Aus SO_2 und S_2Cl_2.* — Bildet sich bei Einw. von SO_2 und W. auf S_2Cl_2 neben HCl, $H_2S_5O_6$, $H_2S_3O_6$ und Schwefel. DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 172). — Aus S_2Cl_2 und K_2SO_3 entsteht nicht Tetrathionat, sondern Trithionat. SPRING (vgl. S. 591, unten und S. 601).

4. *Aus Pentathionsäure.* a) Durch freiwillige Zersetzung; vgl. bei Polythionsäuren, S. 589 u. 590, und bei Pentathionsäure, S. 611 u. 612. — b) Bei Einwirkung von PbO_2 auf heiße Pentathionsäure nach: $4H_2S_5O_6 + 5PbO_2 = 5PbS_4O_6 + 4H_2O$. CHANCEL u. DIACON.

III. *Darstellung.* — Eine wäßrige Lösung von $H_2S_4O_6$ wird auf folgenden Wegen erhalten: 1. Man setzt zu PbS_2O_3, welches durch Mischen

verd. warmer Lsgg. von 2 T. $Na_2S_2O_3$ und drei T. Bleizucker erhalten und gut ausgewaschen ist, ein T. Jod, läßt einige Tage stehen, filtriert vom abgeschiedenen PbJ_2 ab, fällt aus der Lösung das Pb durch H_2SO_4, entfernt den Ueberschuß der letzteren durch Digerieren mit $BaCO_3$ und konzentriert die filtrierte wss. Tetrathionsäure durch Abdampfen im Wasserbade. KESSLER. Mit H_2S kann man das Bleisalz nicht zersetzen, da frischgefälltes PbS die Tetrathionsäure unter Entwicklung von SO_2 zersetzt (vgl. unter IV, 2, e). — 2. Man rührt BaS_2O_3 (erhalten durch Fällen einer konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ mit Baryumacetat und Waschen mit verd. A.) mit Wasser zum Brei an und setzt J in kleinen Mengen hinzu, wodurch sich eine Lösung von BaJ_2 und BaS_4O_6 bildet, aus der sich beim Fortgang der Operation das letztere anfangs flockig, dann als Kristallbrei abscheidet, der zuletzt die ganze Masse erstarren läßt. Man entfernt daraus durch Waschen mit Alkohol BaJ_2 und überschüssiges Jod, trocknet und zersetzt mit der genau hinreichenden Menge einer erkalteten Mischung von 1 T. konz. H_2SO_4 und 4 T. Wasser, die man, um Erhitzung zu vermeiden, in kleinen Mengen hinzufügt. Die von $BaSO_4$ abfiltrierte Flüssigkeit wird im Vakuum über H_2SO_4 konzentriert. FORDOS u. GÉLIS. Die so bereitete Säure ist nie ganz rein, da die Tetrathionsäure in Gegenwart starker Basen, wie Baryumhydroxyd, sich teilweise in Trithionsäure und Schwefel zersetzt. KESSLER. — 3. Durch Zersetzung von $K_2S_4O_6$ (vgl. Tetrathionate, Darst., S. 607) mit der berechneten Menge Weinsäure. Nach zwei Tagen wird von dem gebildeten Weinstein abfiltriert. DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 148).

IV. *Eigenschaften.* — Existiert nur in wäßriger Lösung; das Hydrat $H_2S_4O_6$ und das Anhydrid sind unbekannt. — 1. *Physikalische Eigenschaften.* — Farb- und geruchlose, stark sauer schmeckende Flüssigkeit. — *Bildungswärme*: $(S_4,O_6,H_2,aq) \ldots + 273.32$ Kal.; $(S_4,O_5,aq) \ldots + 204.96$ Kal.; $(2SO_2,O,S_2,aq) \ldots + 62.82$ Kal.; $(2SO_2aq,O,S_2) \ldots + 47.42$ Kal.; $(2S_2O_2aq,O) \ldots + 53.489$ Kal., THOMSEN (*Ber.* **5**, (1872) 1017; *J. B.* **1872**, 66). Für die Bildung aus den Elementen fand BERTHELOT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 775) den fast identischen Wert: $(S_4,O_5,H_2O,aq) \ldots + 205.2$ Kal. — Die *Neutralisationswärme* ist gleich derjenigen der Dithionsäure und beträgt 27.07 Kal., THOMSEN.

Elektrische Eigenschaften. — Das *molekulare Leitungsvermögen* bei 25° beträgt nach OSTWALD (*J. prakt. Chem.* **32**, (1885) 316; *J. B.* **1885**, 274) für 1 Grammäquivalent,

gelöst in	16	64	256	1024	4096	8192 l Wasser
=	165,4	174.0	181.5	186.1	188.6	187.2.

Dasselbe geht erheblich über das Maximum für zweibasische Säuren hinaus, vielleicht infolge Zersetzung OSTWALD. — HERTLEIN (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 300) fand für die äquivalente Leitfähigkeit bei 25° für 1 Grammäquivalent, gelöst

in	43.18	86.36	172.72	345.44	690.88	1381.76 l Wasser
die Werte:	361.6	371.3	380.2	390.0	400.0	406.6 Quecksilbereinheiten.

Die Dissoziation beträgt 0.92%. Danach ist $H_2S_4O_6$ eine stärkere Säure als $H_2S_2O_6$. Die Zahlen sind infolge der nicht absoluten Reinheit vielleicht etwas ungenau. — Die *Wanderungsgeschwindigkeit* des Anions $^1/_2$ S_4O_6 bei 25° beträgt 67.4. HERTLEIN.

2. *Chemisches Verhalten.* a) *Beständigkeit; Verhalten beim Erhitzen.* — $H_2S_4O_6$ ist ungefähr ebenso beständig wie $H_2S_2O_6$. Die verdünnte wäßrige Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden, die konzentriertere zerfällt dabei in S, SO_2 und H_2SO_4. FORDOS u. GÉLIS. — Wird beim Kochen nicht zersetzt; die von FORDOS und GÉLIS untersuchte Säure enthielt wahrscheinlich H_2SO_4. KESSLER. — Die wäßrige Lösung ist ziemlich unbeständig. HERTLEIN. — Vgl. a. S. 589, unter d, γ.

b) *Verhalten gegen Säuren.* — H_2SO_4 und HCl zersetzen die Säure nicht, sondern machen sie haltbarer. FORDOS u. GÉLIS; HERTLEIN. Beim gelinden Erwärmen mit HCl entwickelt sie H_2S. KESSLER. — HNO_3 oxydiert zu H_2SO_4 unter Schwefelausscheidung. FORDOS u. GÉLIS.

c) *Verhalten gegen Oxydationsmittel.* — Chlor, HClO u. a. oxydieren zu H_2SO_4. — PbO_2 wirkt nicht ein. Chancel u. Diacon.

d) *Verhalten gegen SO_2.* — SO_2 entzieht der $H_2S_4O_6$ Schwefel und verwandelt sie in $H_2S_3O_6$. Der Schwefel tritt mit SO_2 in Verbindung unter B. einer gelben Flüssigkeit (vgl. S. 578, unter e), scheidet sich aber nicht wie bei analoger Behandlung der $H_2S_5O_6$ (vgl. S. 612) beim Stehen und der späteren Verflüchtigung von SO_2 teilweise ab, sondern tritt mit einem Teil der $H_2S_3O_6$ wieder zu $H_2S_4O_6$ und $H_2S_5O_6$ zusammen. Debus (*Ann.* **244**, (1888) 154).

e) *Verhalten gegen H_2S.* — Wäßrige $H_2S_4O_6$ geht bei wiederholter Behandlung mit H_2S und jedesmaligem 24-stündigem Stehen in Schwefel und $H_2S_5O_6$ über, indem sich ein Teil des nach der Gleichung $H_2S_4O_6 + 5H_2S = 6H_2O + 9S$ gebildeten Schwefels in statu nascendi mit noch unzersetzter $H_2S_4O_6$ zu $H_2S_5O_6$ verbindet. Bei genügend langer Behandlung mit H_2S würde man nur Schwefel als Zersetzungsprodukt erhalten. Debus (*Ann.* **244**, (1888) 148). — PbS in frisch gefälltem Zustande entwickelt aus Tetrathionsäure SO_2 (vgl. Darstellung, 1, S. 606).

f) *Verhalten gegen Metallsalze.* — Die wäßrige Lösung von $H_2S_4O_6$ gibt mit $SnCl_2$ einen weißen Niederschlag. Fordos u. Gélis. — Gegen Lösungen von $CuSO_4$, $HgNO_3$, $HgCl_2$ und $AgNO_3$ verhält sie sich ähnlich wie $H_2S_5O_6$, unterscheidet sich aber von derselben dadurch, daß sie, in der Kälte mit NH_3 übersättigt, durch H_2S nicht zersetzt wird und mit ammoniakalischem $AgNO_3$ oder mit ammoniakalischem $Hg(CN)_2$ keine Fällung gibt. Kessler.

Vgl. auch unter Tetrathionaten, unten.

V. *Tetrathionate; tetrathionsaure, tiefschwefelsaure Salze.* — 1. *Bildung.* — Vgl. S. 604. — 2. *Darstellung.* — Die Tetrathionate lassen sich zum größten Teil ohne Schwierigkeit durch Zusatz von Alkohol zu der wss. Lsg. kristallisiert erhalten. — Ueber die Darst. aus der Wackenroderschen Flüssigkeit vgl. bei $H_2S_5O_6$, S. 612; Darst. von $K_2S_4O_6$ Bd. II, 1, S. 64, 482; von $Na_2S_4O_6$, ebendort 341, 506. — Die das BaS_4O_6 enthaltende, aus der Wackenroder'schen Flüssigkeit dargestellte Lsg. (vgl. bei $H_2S_5O_6$, S. 612) verhält sich nach Curtius (*J. prakt. Chem* [2] **24**, (1881) 225; *J. B.* **1881**, 170) anders als die auf anderem Wege erhaltenen Tetrathionate. Curtius vermutet daher, daß die beiden Tetrathionate nicht identisch sind. Tatsächlich will er auch durch Neutralisation der Wackenroder'schen Flüssigkeit mit Karbonaten von Zink, Mangan, Didym „eigentümlich" zusammengesetzte Salze erhalten haben, die beim Erwärmen bereits unter 100° zerfallen unter Abspaltung von S, SO_2 und H_2S und daher nicht identisch sind mit den von Lewes (*Ber.* **14**, (1881) 990; **15**, (1882) 2222; vgl. a. bei $H_2S_5O_6$, S. 613) dargestellten Pentathionaten, die kein H_2S bei der Zersetzung liefern. Curtius. — Beim Versetzen der neutralisierten Wackenroder'schen Flüssigkeit mit dem gleichen Volum der ursprünglichen Säure und Eindampfen auf dem Wasserbade und zuletzt im Vakuum erhielten Curtius u. Henkel (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 137; *Ber.* **21**, (1888) R. 282) nicht die von Lewes beschriebenen Tetrathionate und Pentathionate, sondern nur die betreffenden „*sauren Salze der Tetrathionsäure*" von Zn, Mn und Cu. Dieselben zeigen die Reaktionen, welche Lewes für die kristallisierten Pentathionate von Ba und K (vgl. bei $H_2S_5O_6$, S. 613) angegeben hat.

2. *Eigenschaften.* — Die Tetrathionsäure ist zweibasisch. — Die Tetrathionate sind in Wasser löslich und werden aus der wäßrigen Lösung durch Alkohol meistens kristallinisch gefällt; vgl. Darstellung.

a) *Verhalten der wässrigen Lösung beim Aufbewahren; beim Erhitzen.* — Die wäßrige Lösung zersetzt sich, besonders beim Eindampfen, leicht in Trithionsäure und Schwefel. Kessler. — Während längerer Aufbewahrung

von wäßrigem $K_2S_4O_6$ bildet sich in der Lösung ein Gemisch von $K_2S_5O_6$, $K_2S_3O_6$, K_2SO_4 und SO_2, nach: $2K_2S_4O_6 = K_2S_3O_6 + K_2S_5O_6$ und: $K_2S_3O_6 = K_2SO_4 + SO_2 + S$; der durch Zersetzung von $K_2S_3O_6$ entstehende Schwefel wird aber nicht abgeschieden, sondern verbindet sich mit unzersetztem Trithionat zu Tetra- oder mit Tetra- zu Pentathionat. Diese Zersetzung wird durch Gegenwart von etwas H_2SO_4 verhindert. Bei höherer Temperatur verlaufen diese Reaktionen schneller. DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 124). — $K_2S_4O_6$ ist in wäßriger Lösung noch verhältnismäßig beständig, BaS_4O_6 dagegen sehr unbeständig. HERTLEIN (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 300). — BaS_4O_6 zersetzt sich beim Stehen zunächst in BaS_2O_3, $H_2S_2O_3$ und O; dann tritt weiterer Zerfall in S, SO_2 und Sulfate ein. Direkt findet Umwandlung der Tetrathionsäure in $H_2S_2O_3$ statt, wenn die Lösung von BaS_4O_6 mit starkem Alkohol versetzt wird. CURTIUS (*J. prakt. Chem.* [2] **24**, (1881) 225). Der hierbei entstehende Nd. wurde von LENOIR (*Ann*, **62**, (1847) 253; *J. B.* **1847** u. **1848**, 375) für BaS_5O_6 gehalten (vgl. S. 612). — $Cu_2S_4O_6$ bildet langsam schon bei gewöhnlicher Temp., rascher beim Kochen Sulfid (kein Cuprisalz). CHANCEL u. DIACON.

b) *Verhalten gegen Alkalihydroxyd.* — Mit überschüssigem Alkali tritt rasch Zerfall zu Thiosulfat und Sulfit ein ohne Bildung von H_2SO_4 oder Abscheidung von Schwefel, nach: $2K_2S_4O_6 + 6KOH = 3K_2S_2O_3 + 2K_2SO_3 + 3H_2O$. FORDOS u. GÉLIS. Nach TAKAMATSU und SMITH (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 592; *J. B.* **1880**, 259; *J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 162; *Ber.* **15**, (1882) 1440) wird reine $H_2S_4O_6$ durch KOH nicht zersetzt; LEWES (*J. Chem. Soc.* **1882**, 300; *Ber.* **15**, (1882) 2222) hingegen bestätigt den von FORDOS u GÉLIS angegebenen Reaktionsverlauf. — Der schon bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Alkali eintretende Zerfall in Thiosulfat und Sulfit vollzieht sich unter Wärmeentwicklung. BERTHELOT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 927). — Nach THATCHER (*Z. physik. Chem.* **47**, (1904) 691; *C.-B.* **1904**, 1, 1321) wird $Na_2S_4O_6$ in alkalischer Lösung hydrolysiert zu $Na_2S_2O_3$ und $Na_2S_3O_6$. — Beim Kochen mit KOH bilden sich Thiosulfat, Sulfit und Sulfid. KESSLER.

c) *Verhalten gegen Schwefel, Schwefelwasserstoff, Sulfite.* — Schwefel in statu nascendi wird von Tetrathionat addiert unter Bildung von Pentathionat (vgl. S. 590, unter II, b). Daher wird $K_2S_4O_6$ nach Zusatz von etwas H_2SO_4 durch H_2S in $K_2S_5O_6$ übergeführt, indem H_2S mit $H_2S_4O_6$ Schwefel freimacht, der sich im Ausscheidungsmoment an $K_2S_4O_6$ anlagert. DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 129). Siehe auch LEWES (*J. Chem. Soc.* **1882**, 300; *Ber.* **15**, (1882) 2222). — K_2S bildet Thiosulfat unter Abscheidung von Schwefel nach: $K_2S_4O_6 + K_2S = 2K_2S_2O_3 + S$. CHANCEL u. DIACON; SMITH u. TAKAMATSU (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 162; *Ber.* **15**, (1882) 1440). — Verhalten gegen SO_2 vgl. S. 591 u. 589. — Durch Sulfite werden Tetrathionate zu Trithionaten reduziert. SPRING (*Chem. N.* **65**, (1892) 247; *C.-B.* **1892**, 2, 29).

d) *Verhalten gegen Oxydationsmittel.* — Es tritt Oxydation zu Sulfat ein. — *Bromwasser* wirkt im Ueberschuß ebenso; bei allmählichem Zusatz kleiner Mengen aber wird S ausgeschieden, nach: $K_2S_4O_6 + 2H_2O + 2Br = 2KBr + 2H_2SO_4 + S_2$; dieser löst sich jedoch während des Umrührens wieder und es bilden sich $K_2S_5O_6$ und vielleicht auch $K_2S_6O_6$. DEBUS. — Die Oxydation zu Sulfat verläuft unter Wärmeentwicklung nach: $(Na_2S_4O_6, 7Br_2aq) \ldots + 271.0$ Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **106**, (1889) 775; *Ber.* **22**, (1889) R. 318).

e) *Verhalten gegen Reduktionsmittel.* — Diese führen die Tetrathionate in Thiosulfate über. — *Wasserstoff* reduziert in neutraler und alkalischer Lösung mit oder ohne Gegenwart von Platin zu Thiosulfat THATCHER (*Z. physik. Chem.* **47**, (1904) 691; *C.-B.* **1904**, 1, 1321). — *Natriumamalgam* reagiert mit Tetrathionaten bei der berechneten Menge Na nach: $K_2S_4O_6 + 2Na = 2KNaS_2O_3$. SPRING (*Ber.* **7**, (1874) 1161). — *Kaliumamalgam*, in

geringer Menge zugesetzt, bildet gleichfalls Thiosulfat; bei Zusatz bis zur stark alkalischen Reaktion tritt auch K_2S auf. LEWES (*J. Chem. Soc.* **1882**, 300; *Ber.* **15**, (1882) 2222). — *Natriumstannit* ($NaSnO_2$) reduziert in alkalischer Lösung zu Na_2SO_3 unter Bildung von Stannat (Na_2SnO_3) und Sulfostannat (Na_2SnS_3). GUTMANN (*Ber.* **38**, (1905) 1728). — *Natriumarsenit* reagiert mit $Na_2S_4O_6$ in alkalischer Lösung nach: $Na_2S_4O_6 + 3Na_3AsO_3 + 2NaOH = 2Na_3AsSO_3 + Na_3AsO_4 + 2Na_2SO_3 + H_2O$. Der dieser Reaktion zugrunde liegende Zerfall der $H_2S_4O_6$ in O, S und SO_2 ist sehr bemerkenswert und läßt sich mit der MENDELEJEFF'schen Formulierung der Tetrathionsäure (vgl. Konstitution der Polythionsäuren, S. 591) nur schwer in Einklang bringen. GUTMANN.

f) *Verhalten gegen Metallsalze.* — Vgl. bei der freien Säure, S. 607 $CuSO_4$ gibt beim Kochen mit Tetrathionaten kein CuS. CHANCEL u. DIACON.

VI. *Konstitution.* — Siehe Konstitution der Polythionsäuren, S. 591.

VII. *Analytisches.* A. *Nachweis.* — Siehe allgemeine Reaktionen der Polythionsäuren, S. 591, und Reaktionen der Tetrathionsäure mit Metallsalzen, S. 607 und oben. — B. *Bestimmung.* — Siehe Bestimmung der Polythionsäuren, S. 593.

D. Pentathionsäure, $H_2S_5O_6$.

THOMSON. *Ann. Phil.* **12**, (1826) 441.
PLESSY. *Compt. rend.* **21**, (1845) 473; *Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 162; *J. B.* **1847** u. **1848**, 374; *Berzelius' J. B.* **26**, 72; **28**, 24.
WACKENRODER. *N. Br. Arch.* **47**, 272; **48**, 140; Ausz. *Ann.* **60**, (1846) 189; *Berzelius' J. B.* **29**, (1850) 13.
LENOIR. *Ann.* **62**, (1847) 253; *J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 455; *Pharm. Centr.* **1847**, 685; *J. B.* **1847** u. **1848**, 376.
FORDOS u. GÉLIS. *Ann. Chim. Phys.* [3] **22**, (1848) 66; *J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 456; Ausz. *Ann.* **64**, (1847) 249; *J. B.* **1847** u. **1848**, 375; *Ann. Chim. Phys.* [3] **28**, (1850) 451; *J. prakt. Chem.* **50**, (1850) 83; *Ann.* **76**, (1850) 238; *J. B.* **1850**, 265.
LUDWIG. *Arch. Pharm.* [2] **51**, (1847) 259; *Berzelius' J. B.* **28**, (1849) 108; *J. B.* **1847** u. **1848**, 377.
KESSLER. *Pogg.* **74**, (1848) 249; *Berzelius' J. B.* **29**, (1850) 15; *Ann.* **200**, (1880) 256; *Ber.* **13**, (1880) 424.
SOBRERO u. SELMI. *Ann. Chim. Phys.* [3] **28**, (1850) 210; *J. B.* **1850**, 264.
RISLER-BEUNAT. *Pogg.* **116**, (1862) 470; *J. B.* **1862**, 60.
CHANCEL u. DIACON. *Compt. rend.* **56**, (1863) 710; *J. B.* **1863**, 151.
RAMMELSBERG. *J. B.* **1857**, 136.
SPRING. *Ber.* **6**, (1873) 1108; *J. B.* **1873**, 210; *Bull. Acad. Belg.* [2] **45**, (1878) Nr. 5; [3] **1**, (1881) Nr. 2; *Ann.* **199**, (1879) 97; **201**, (1880) 377; **213**, (1882) 329; *Ber.* **15**, (1882) 2618; *J. B.* **1878**, 205; **1880**, 258; **1881**, 163.
STINGL u. MORAWSKI. *J. prakt. Chem.* [2] **20**, (1879) 76; *Dingl.* **234**, (1879) 134; *J. B.* **1879**, 1110.
TAKAMATSU u. SMITH. *Chem. N.* **41**, (1880) 290; *J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 592; **41**, (1882) 162; *Ann.* **207**, (1881) 68; *J. B.* **1880**, 259; *Ber.* **15**, (1882) 1440.
LEWES. *J. Chem. Soc.* **39**, (1880) 68; **41**, (1882) 300; *Ber.* **15**, (1882) 2222.
CURTIUS. *J prakt. Chem.* [2] **24**, (1881) 225; **37**, (1888) 137; *J. B.* **1881**, 169; Ber. **14**, (1881) 2235; **21** (1888) R. 282.
SHAW. *J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 351; *J. B.* **1883**, 290.
SMITH. *J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 355; *Ber.* **16**, (1883) 2488; *J. B.* **1883**, 291.
SALZER. *Ber.* **19**, (1886) 1696.
DEBUS. *Ann.* **244**, (1888) 76.
VORTMANN. *Ber.* **22**, (1889) 2307.
HERTLEIN. *Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 289.

I. *Geschichte.* — DALTON (*N. Syst. d. chem. Teils d. Naturwiss.*, übers. v. WOLFF, *Berlin*, **1812**, 1, 189) und THOMSON (*Ann. Phil.* **12**, (1826) 441) beobachteten bei der Einwirkung von H_2S auf SO_2 die Bildung einer sauren Flüssigkeit, in welcher WACKENRODER (*Ann* **60**, (1846) 189) die Pentathionsäure entdeckte Vgl. allgemeine Bildungsweisen der Polythionsäuren, S. 587. — Von SPRING (*Bull. Acad Belg.* [2] **45**, (1878) Nr. 5; [3] **1**, (1881) Nr. 2; *Ann.* **199**, (1879) 97; **213**, (1882) 329; *J. B.* **1878**, 205; **1881**, 163) wurde die Existenz der Pentathionsäure bestritten, durch die Arbeiten zahlreicher Forscher aber als sicher hingestellt. Vgl. S. 612.

II. *Bildung.* 1. *Aus schwefliger Säure.* a) Aus SO_2 und H_2S. Vgl. WACKENRODER'sche Flüssigkeit, S. 587 u. 588. — Auch bei Einwirkung erwärmter wäßriger H_2SO_3 auf Wasserstoffpersulfid. LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] **51**, (1847) 259; *J. B.* **1847 u. 1848**, 377). — b) Beim Auflösen von Zink in wäßriger schwefliger Säure. Der Wasserstoff im Entstehungszustande, der sich durch Einwirkung der Säure auf das Zink bildet, reduziert einen Teil der schwefligen Säure zu Wasser und Schwefelwasserstoff und dieser bildet mit einem anderen Teil der schwefligen Säure Pentathionsäure. Solange freie schweflige Säure in der Fl. ist, ist auch Pentathionsäure vorhanden; nachher zerfällt dieselbe in Sulfat, Thiosulfat und Schwefel, welch letzterer sich mit $ZnSO_3$ zu Thiosulfat vereinigen kann, so daß man nach einigen Tagen nur die Salze dieser drei Säuren in der Flüssigkeit findet. RIESLER-BEUNAT (*Pogg.* **116**, (1862) 470; *J. B.* **1862**, 60). — Vielleicht hat RIESLER-BEUNAT Hydrosulfit in Händen gehabt; vgl. $H_2S_2O_4$, S. 431).

2. *Aus Chlorschwefel.* — Bei Einwirkung von Wasser auf SCl_2 oder S_2Cl_2, nach: $5S_2Cl_2 + 6H_2O = 5S + 10HCl + H_2S_5O_6$. FORDOS u. GÉLIS. — PLESSY (*Compt. rend.* **21**, (1845) 473; *Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 162; *J. B.* **1847 u. 1848**, 374) hatte als Umsetzungsprodukte von S_2Cl_2 mit wäßriger schwefliger Säure Tetrathionsäure und Säuren von der Zusammensetzung S_5O_6 und S_5O_7 gefunden. Diese letzteren sind Gemische von Pentathionsäure mit Tetrathionsäure und Trithionsäure, alle drei sind Zersetzungsprodukte der zuerst entstehenden Pentathionsäure, zu deren Bildung die Gegenwart schwefliger Säure bei der Einwirkung von Wasser auf Chlorschwefel nichts beiträgt. FORDOS u. GÉLIS. — Nach DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 172) zersetzt sich S_2Cl_2 mit Wasser zunächst in SO_2, HCl und S; ist genügend SO_2 vorhanden, so wird der Schwefel nicht abgeschieden, sondern bleibt mit SO_2 in Verbindung als $H_2S_2O_3$ gelöst. Diese gelbe Verbindung (vgl. S. 578, unter e) kondensiert sich nach und nach zu $H_2S_5O_6$, welche von SO_2 teilweise in $H_2S_4O_6$, teilweise in $H_2S_3O_6$ verwandelt wird (vgl S. 612)

3. *Aus Thiosulfaten.* a) Bei Zersetzung durch Säuren. CHANCEL u. DIACON (*Compt. rend.* **56**, (1863) 710; *J. prakt. Chem.* **90**, (1863) 55); VORTMANN (*Ber.* **22**, (1889) 2307). Vgl. auch $H_2S_2O_3$, S. 572, — b) Bei Zersetzung von PbS_2O_3 durch H_2S. PERSOZ (*Compt. rend.* **10**, (1840) 575; *Pogg.* **124**, (1865) 257). — c) Bei Einwirkung von HJ und J auf PbS_2O_3, nach: $3PbS_2O_3 + 2HJ + 4J = H_2S_5O_6 + 3PbJ_2 + SO_3$. TAKAMATSU u. SMITH (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 592; *Chem. N.* **41**, (1880) 290; *Ann.* **207**, (1881) 68; *Ber.* **13**, (1880) 1976). Nach SPRING (*Ann.* **201**, (1880) 377; *J. B.* **1880**, 258) soll sich hierbei nicht $H_2S_5O_6$ bilden, sondern es tritt, wie schon PERSOZ gefunden hat, Zersetzung zu S, SO_2, $H_2S_4O_6$ und H_2SO_4 ein. — d) Bei Zusatz von wenig Kaliumselenit zu $Na_2S_2O_3$-Lösung und Zersetzung mit HCl im Ueberschuß. SALZER (*Ber.* **19**, (1886) 1696). — Bei Einwirkung von $Na_2S_2O_3$ auf H_3AsO_4. VORTMANN (*Ber.* **22**, (1889) 2309).

4. *Aus Schwefel und Wasser.* — a) Beim Durchleiten von Wasserdampf mit Schwefeldampf durch eine rotglühende Steingutröhre. Im Destillate findet sich ein wenig Pentathionsäure, aus Schwefelwasserstoff und schweflige Säure entstanden, die sich bei der Einwirkung des Schwefels auf den Wasserdampf gebildet haben. GRIPON (*Compt. rend.* **56**, (1863) 1137; *J. B.* **1863**, 148). — Bildet sich schon beim Ueberleiten von Wasserdampf über schmelzenden Schwefel. MYERS (*J. prakt. Chem.* **108**, (1869) 23). — b) Bei der Oxydation des Schwefels in Gegenwart von Wasser an der Luft bildet sich vor der Oxydation zu H_2SO_4 zunächst $H_2S_5O_6$. BRUGNATELLI u. PELLOGGIO (*Gazz. chim.* (*ital.*) 1875; *Ber.* 8, (1875) 71). Vgl. unter Schwefel. S. 377.

III. *Darstellung.* — 1. Man leitet Schwefelwasserstoff im Ueberschuß durch eine wäßrige Lösung von schwefliger Säure, filtriert und digeriert die milchige Flüssigkeit mit Streifen von reinem metallischen Kupfer, bis sie klar geworden ist, filtriert wieder, fällt das aufgelöste Kupfer durch Schwefelwasserstoff und treibt den Ueberschuß des letzteren durch gelindes Erwärmen aus. Die Lösung kann ohne Zers. bis zu D. 1.37 konzentriert werden. WACKENRODER. — 2. Man leitet abwechselnd SO_2 und H_2S in W., bis der ausgeschiedene S auf dem Boden des Gefäßes einen dicken Brei bildet, digeriert die filtrierte Flüssigkeit mit frisch gefälltem $BaCO_3$, um die H_2SO_4 zu entfernen, filtriert und verdampft die Flüssigkeit im Wasser-

bade bis D. 1.25 oder 1.3. Die saure Flüssigkeit kann im Vakuum noch weiter bis zu $D.^{22} = 1.6$ eingedampft werden. KESSLER (*Pogg.* **74**, (1848) 249).

Die so erhaltenen Lösungen stellen aber nicht reine Pentathionsäure dar, sondern sind ein Gemisch verschiedener Polythionsäuren. Vgl. WACKENRODER'sche Flüssigkeit, S. 587; daselbst siehe auch das von DEBUS angegebene Darstellungsverfahren. — 3. Eine von anderen Polythionsäuren freie Lösung von $H_2S_5O_6$ erhält man durch Zerlegung des Kaliumpentathionates (Darst. s. S. 613) mit Weinsäure: 2.95 g $K_2S_5O_6$ werden in 20 g Wasser mit einer sehr konzentrierten Lösung von 2.458 g Weinsäure gemischt; nach zwei Tagen wird von dem gebildeten Weinstein abfiltriert, Die so dargestellte Lösung enthält noch etwas Weinstein. DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 147).

IV. *Eigenschaften.* — Nur die wäßrige Lösung ist bekannt, das reine Hydrat $H_2S_5O_6$, sowie das Anhydrid S_5O_5 dagegen nicht. — 1. *Physikalische Eigenschaften.* — Farblos und geruchlos, von stark saurem, etwas bitterlichem Geschmack.

Das *spezifische Gewicht* und der Prozentgehalt der nach III, 2 erhaltenen Flüssigkeit wurde unter der Annahme, daß die Lösung nur $H_2S_5O_6$ enthalte, von KESSLER bestimmt:

Spezif. Gewicht:	1.233	1.320	1,474	1.506
%-Gehalt an S_5O_5:	32.1	41.7	56.0	59.7

Obgleich diese Tabelle nicht richtig ist, so läßt sich nach ihr doch annähernd die zur Neutralisation einer WACKENRODER'schen Flüssigkeit von gegebener Stärke nötige Kaliumhydroxydmenge berechnen. DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 46).

Bildungswärme: (S_5,O_5,aq) . . . + 183.11 Kal., THOMSEN (*Thermochem. Untersuchungen*, Bd. II, 265; *Ber.* **6**. (1873) 555); . . . + 215.8 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 775).

Wanderungsgeschwindigkeit des Anions $\frac{1}{2}S_5O_6$ bei $25^0 = 61.4$. HERTLEIN (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 302).

2. *Chemisches Verhalten.* — a) *Verhalten der nach* III, 1 *und* 2 *dargestellten, früher als reine $H_2S_5O_6$-Lösung betrachteten Flüssigkeit.* — Ueber das Verhalten beim Erhitzen und Konzentrieren vgl. auch Eigenschaften der WACKENRODER'schen Flüssigkeit, S. 589. — Läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert aufbewahren. WACKENRODER. Zerfällt dabei allmählich in Tetrathion-, Trithionsäure und Schwefel. Zusatz von Säuren macht sie haltbarer. Daher zersetzt sich die aus Chlorschwefel bereitete Säure weit langsamer, wenn zur Abscheidung statt reinen Wassers schweflige Säure oder Salzsäure enthaltendes angewandt wurde. FORDOS u. GÉLIS. — Beim Kochen zersetzt sich die konzentrierte Säure in Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Schwefelsäure. WACKENRODER. Eine mäßig konzentrierte Lösung gibt beim Kochen schwachen Schwefelgeruch; schweflige Säure entwickelt sich nur aus stark konzentrierter Säure. KESSLER. — Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff wirken nicht zersetzend, schweflige Säure nur in konzentriertem Zustande. WACKENRODER. — Schwefelwasserstoff zersetzt die Säure unter Abscheidung von Schwefel. CHANCEL u. DIACON. — Beim Kochen mit Salzsäure tritt Schwefelwasserstoffgeruch auf. KESSLER. — Chlor, unterchlorige Säure, Salpetersäure verwandeln sie in Schwefelsäure. WACKENRODER. Beim Einleiten von Chlor wird Schwefelwasserstoff entwickelt und Schwefel abgeschieden. KESSLER. — Beim Kochen mit metallischem Eisen entstehen unter Schwefelwasserstoffentwicklung Ferrosulfat und -thiosulfat, beim Kochen mit Kupfer entstehen Schwefeldioxyd, Schwefelsäure und Kupfersulfid. Stannochlorid gibt einen weißen, nach längerem Stehen gelblich werdenden Niederschlag. WACKENRODER. — Cuprisulfat gibt nach langem Kochen einen braunen Niederschlag. Mercuronitrat gibt gelben Niederschlag, der beim Kochen oder im Licht langsam schwarz wird; bei Ueberschuß des Quecksilbersalzes ist die Fällung weiß und unveränderlich. Mercurinitrat, -chlorid und

-cyanid geben weiße oder gelbliche, in der Kälte allmählich, beim Kochen sofort schwarz werdende Niederschläge. WACKENRODER. KESSLER. — Silbernitrat gibt eine gelbe, bald schwarz werdende Fällung. KESSLER, WACKENRODER. — Das Entfärbungsvermögen für in Kalilauge verteilten Indigo, welches die mit Zink und anderen Metallen behandelte schweflige Säure besitzt, schreibt RISLER-BEUNAT der darin enthaltenen Pentathionsäure zu. Vgl. dagegen S. 174. — Vgl. auch unter Pentathionaten, S. 614.

b) *Verhalten gegen Basen* vgl. unter Pentathionaten, S. 613.

c) *Verhalten der nach* III, 3 *dargestellten $H_2S_5O_6$-Lösung gegen H_2S und SO_2.* — Aus einer wiederholt mit H_2S gesättigten und jedesmal 24 Stunden stehen gelassenen Lösung scheidet sich ein starker Niederschlag von Schwefel aus; außer einer Spur von $H_2S_3O_6$ konnte kein anderes Zersetzungsprodukt nachgewiesen werden. Die Gleichung: $H_2S_5O_6 + 5H_2S = 6H_2O + 10S$ repräsentiert also wahrscheinlich den Anfang und das Ende der Reaktionen. DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 147). Vgl. S. 587 ff. — Eine mit einem Ueberschuß von SO_2 versetzte Lösung wird teilweise in $H_2S_4O_6$, bzw. $H_2S_3O_6$ verwandelt; der Rest bleibt unzersetzt. DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 151).

V. *Pentathionate.* 1. *Darstellung; angebliche Nichtexistenz der Pentathionsäure.* — Durch Neutralisieren der Lösung, die man durch Einwirkung von H_2S auf SO_2-Lösung erhält (vgl. S. 587, 588 u S. 610) mit starken Basen konnte WACKENRODER keine Pentathionate in fester Form erhalten, da hierbei stets Zersetzung der $H_2S_5O_6$ eintritt (vgl. unten). — KESSLER bekam statt des erwarteten Penta- ein Gemenge von Tetrathionat und Schwefel. — LUDWIG (*Ann.* **51**, (1844) 259) erhielt beim Konzentrieren einer Flüssigkeit, die er durch Sättigen der einen Hälfte der WACKENRODER'schen Lösung mit K_2CO_3, Mischen mit der anderen Hälfte und Abfiltrieren von ausgeschiedenem Schwefel darstellte, Kristalle eines Gemisches von $K_2S_5O_6$ und $K_2S_4O_6$, in denen er eine eigentümliche Säure, *Tetrapentathionsäure*, annahm. — Nach LENOIR (*Ann.* **62**, (1847) 253; *J. B.* **1847** u. **1848**, 376) erhält man das kristallisierte Baryumsalz der $H_2S_5O_6$ durch Vermischen der frisch aus WACKENRODER'scher Flüssigkeit und $BaCO_3$ bereiteten Lsg. mit A., oder nach FORDOS und GÉLIS mit alkoholhaltigem Aether. Vgl. S. 608 oben. — CURTIUS (*J. prakt. Chem* [2] **24**, (1881) 225; **37**, (1888) 137; *Ber.* **14**, (1881) 2235; **21**, (1888) R. 282) dagegen erhielt durch Neutralisation der WACKENRODER'schen Lösung mit frisch gefälltem $BaCO_3$ und Eingießen in Alkohol $BaS_4O_6,2H_2O$, indem $H_2S_5O_6$ hierbei direkt in $H_2S_4O_6$ übergeht nach: $H_2S_5O_6 + BaCO_3 = BaS_4O_6 + S + H_2O + CO_2$. — Die von LENOIR u. A. erhaltenen Niederschläge sind nach DEBUS Gemenge, deren Zusammensetzung von der Konzentration und Darstellungsweise der WACKENRODER'schen Flüssigkeit und von der Menge und Stärke des zugesetzten Alkohols abhängen. —

Mit überschüssigem Alkalihydroxyd versetzte Pentathionsäure verwandelt sich bald in Thiosulfat, nach: $2K_2S_5O_6 + 6KOH = 5K_2S_2O_3 + 3H_2O$. FORDOS u. GÉLIS; BERTHELOT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 926). Nach STINGL u. MORAWSKI (*J. prakt. Chem.* [2] **20**, (1879) 76; *Dingl.* **234**, (1879) 134; *J. B.* **1879**, 1110; *Ber.* **12**, (1879) 2018) wird $H_2S_5O_6$ durch Karbonate oder Hydroxyde der Alkalien und alkalischen Erden in der Kälte sofort zu $H_2S_4O_6$, in der Wärme zu $H_2S_3O_6$ und S zersetzt; bei Gegenwart von überschüssigem H_2S entstehen Thiosulfat und Schwefel; ferner bilden sich Polysulfid, Sulfit und Sulfat. Auch SMITH u. TAKAMATSU (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 592; *J. B.* **1880**, 259; *J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 162; *Ber.* **15**, (1882) 1440) erhielten durch genaue Neutralisation von $H_2S_5O_6$-Lösung mit verdünnter KOH nur Tetrathionat und Schwefel; bei Zusatz einer weiteren Menge KOH tritt außer Schwefelausscheidung Zerfall in Sulfit und Thiosulfat ein, aber (gegen die Annahme von STINGL u. MORAWSKI) keine Bildung von Sulfid; nach: $2H_2S_5O_6 + 10KOH = 3S + 3K_2SO_3 + 2K_2S_2O_3 + 7H_2O$. Vgl. S. 613, unten.

Infolge der vielen vergeblichen Versuche zur Darstellung von Pentathionaten stellt SPRING (*Bull Acad. Belg.* [2] **45**, (1878) Nr. 5; [3] **1**, (1881) Nr. 2; *J. B.* **1878**, 205; **1881**, 163; *Ann.* **199**, (1879) 106; **213**, (1882) 329) die Existenz der Pentathionsäure überhaupt in Abrede und hält die WACKENRODER'sche Flüssigkeit für eine einfache Lösung von Schwefel in $H_2S_4O_6$; neben den Polythionsäuren soll dieselbe auch hydroschweflige Säure enthalten. — KESSLER (*Pogg.* **74**, (1848) 249; *Ann.* **200**, (1880) 256; *Ber.* **13**, (1880) 424); TAKAMATSU u. SMITH (*Chem. N.* **41**, (1880) 290) und LEWES (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 68; *Ber.* **14**, (1881) 990; *J. B.* **1881**, 168; *Ber.* **15**, (1882) 2222) suchten die Existenz der $H_2S_5O_6$ durch Zersetzung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit mit $Hg(CN)_2$ nach: $H_2S_5O_6 + Hg(CN)_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + HgS + 2HCN + 2S$ nachzuweisen, indem sie das Atomverhältnis des in H_2SO_4, HgS und im freien Zustande befindlichen Schwefels, der Gleichung entsprechend,

fast genau wie 2 : 1 : 2 fanden; für $H_2S_4O_6$ müßte das Verhältnis 2 : 1 : 1 sein. Diese Methode ist für die Existenz von $H_2S_5O_6$ nicht beweisend; vgl. S. 588 Debus. —

Ein endgültiger Beweis für die Existenz von $H_2S_5O_6$ wurde durch die Darstellung fester, analysierbarer Pentathionate gegeben. — Lewes hat zuerst ziemlich reine Kalium- und Baryumsalze dargestellt, indem er die Wackenroder'sche Flüssigkeit zur Hälfte nach und nach unter Umrühren mit wss. KOH bzw. Barytwasser versetzte. Mit $Ba(OH)_2$ scheidet sich zuerst $BaS_4O_6,3H_2O$ aus, dann ein Gemenge von BaS_4O_6 und BaS_5O_6, dann $BaS_5O_6,3H_2O$; KOH gibt als erste Kristallisation $K_2S_4O_6$, als zweite $K_2S_5O_6,2H_2O$, als dritte $K_2S_5O_6,H_2O$; auch $K_2S_5O_6$ wurde erhalten. Bestätigt von Shaw (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 351; *Ber.* **16**, (1883) 2488). — Spring (*Ann.* **213**, (1882) 329; *Ber.* **15**, (1882) 2618) hält die Kristalle von Lewes für nicht rein. — Um die Zersetzung der Säure zu vermeiden, neutralisiert Debus nicht mit den freien Basen, sondern er wendet die essigsauren Salze der betreffenden Metalle an. Ferner kristallisiert er die erhaltenen Pentathionate nicht aus reinem Wasser um, sondern setzt einige Tropfen einer starken Säure (H_2SO_4) hinzu. Bei Anwendung von Kaliumacetat erhielt Debus aus 43 ccm Wackenroder'scher Flüssigkeit, welche die D. 1.343 hatte, 18.75 g gemischte Salze und daraus nach zweimaligem Umkristallisieren und Auslesen der trockenen Kristalle 5 g reines Pentathionat und 6.35 g reines Tetrathionat, während er bei Anwendung von KOH aus 50 ccm Wackenroder'scher Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1.283 nur 12.3 g gemischte Kristalle und daraus 4 g reines Tetrathionat und 2.25 g reines Pentathionat gewann. Ueber die Untersuchung der Mutterlaugen vgl. unter Hexathionsäure, S. 614. — Zinkpentathionat konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden; Kupferpentathionat wurde in schönen blauen Kristallen erhalten. Debus. — Anstatt wie Debus das Kristallgemisch von Kaliumtetra- und -pentathionat durch Auslesen zu trennen, bringt Hertlein (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 293) dasselbe in eine Lösung von dem spezifischen Gewicht 2.2 (dargestellt aus Bromoform und Xylol), wobei das Tetrathionat zu Boden sinkt, während das Pentathionat oben schwimmt. — Die Analyse des Kaliumsalzes ergab das Verhältnis $K:S = 2:5$. —

2. *Eigenschaften.* — Die Pentathionsäure ist zweibasisch. — a) *Verhalten der festen Salze.* — Die Pentathionate sind leicht zersetzlich und gehen unter Schwefelausscheidung in Tetrathionate, und diese weiter in Trithionate über. — Beim Glühen liefert $K_2S_5O_6$ Sulfat, nach: $2K_2S_5O_6 = 2K_2SO_4 + 2SO_2 + 6S$. —

b) *Verhalten der wässrigen Lösung.* α) *Beim Aufbewahren und beim Erhitzen.* — In Wasser sind die Pentathionate leicht löslich, aber unlöslich in Alkohol. — Die wäßrige Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Schwefelabscheidung und Bildung von Tetrathionat; HCl und H_2SO_4 verhindern, CH_3CO_2H verzögert die Umwandlung. Eine 10 %ige Lösung von $K_2S_5O_6$ kann längere Zeit ohne Zersetzung gekocht werden; zuletzt entwickelt sich eine Spur H_2S, und etwas Schwefel scheidet sich ab. Debus.

β) *Verhalten gegen Alkalihydroxyde usw.*; *gegen NH_3.* — Alkalihydroxyde und -karbonate, ebenso Erdalkalikarbonate geben mit Pentathionaten in der Kälte sogleich starke Trübung von ausgeschiedenem Schwefel unter Bildung von $H_2S_4O_6$. Die Zersetzung verläuft mit überschüssigem KOH nach: $2K_2S_5O_6 + 6KOH = 3K_2S_2O_3 + 2K_2SO_3 + 3H_2O + 2S$, Lewes (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 300; *Ber.* **15**, (1882) 2222); während Smith u. Takamatsu (*Ber.* **15**, (1882) 1440; *J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 162) den Verlauf angeben nach: $2H_2S_5O_6 + 10KOH = 3S + 3K_2SO_3 + 2K_2S_2O_3 + 7H_2O$. — Beim Erwärmen erhält man S und Trithionat, beim Kochen nur Thiosulfat nach: $2K_2S_5O_6 + 6KOH = 5K_2S_2O_3 + 3H_2O$. Lewes. — Vgl. S. 612. — NH_3 gibt nicht sogleich, aber nach einigen Minuten Trübung, wahrscheinlich infolge Schwefelausscheidung. Debus. — Setzt man zu einem Pentathionat

NH_3 und dann H_2S, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von Schwefel. KESSLER; DEBUS.

γ) Verhalten gegen H_2S, SO_2, K_2SO_3. — Bei wiederholter Behandlung mit H_2S zersetzt sich $K_2S_5O_6$, nach: $3K_2S_5O_6 + 3H_2S = K_2S_2O_3 + 2K_2S_3O_6 + 3H_2O + 10S$. — Durch SO_2 wird $K_2S_5O_6$ vollständig in Trithionat und Thiosulfat übergeführt. — Neutrale Sulfitlösung entwickelt sofort eine reichliche Menge SO_2 unter geringer Schwefelabscheidung; zugleich bildet sich viel Thiosulfat. DEBUS. Vgl. S. 612.

δ) Verhalten gegen Oxydationsmittel. — Oxydationsmittel bilden Sulfate. Die Oxydation mit Br verläuft unter Wärmeentwicklung nach: $(K_2S_5O_6, 10Br_2aq) \ldots + 362.6$ Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **106**, (1889) 715; *Ber.* **22**, (1889) R. 318). Jodlösung wird erst im Laufe von 24 Stunden entfärbt. DEBUS. — Eine Lösung von $KMnO_4$ bringt einen kaffeebraunen Niederschlag hervor. DEBUS.

ε) Verhalten gegen Metalle. — Kaliumamalgam reduziert unter Schwefelausscheidung zunächst zu Tetrathionat, dann weiter zu Thiosulfat und bei Anwesenheit von mehr Kaliumamalgam zu H_2S. LEWES. — Silber- und Kupferblech werden von $K_2S_5O_6$-Lösung geschwärzt. Mit Platinschwarz geschüttelt wird die Lösung sofort sauer und enthält nun H_2SO_4, ohne Schwefel ausgeschieden zu haben. DEBUS.

ζ) Reaktionen mit Metallsalzen. — Mit $SnCl_2$ entsteht ein schokoladebrauner Nd., mit ammoniakalischem $Hg(CN)_2$ Fällung von HgS. Ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. färbt zuerst braun, dann unter Fällung von Ag_2S immer dunkler. KESSLER. Die letzte Reaktion erhält man *nicht* mit Tri-, Tetrathionaten, verdünnter $K_2S_2O_3$- oder $(NH_4)_2SO_3$-Lösung. DEBUS. Vgl. dagegen SPRING. — $FeCl_3$, $Pb(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $Cu(CH_3CO_2)_2$, $Co(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $Pb(CH_3CO_2)_2$ und HCl bringen in $K_2S_5O_6$ keine Veränderung hervor. DEBUS.

VI. *Konstitution.* — Vgl. Konstitution der Polythionsäuren, S. 591.

VII. *Analytisches.* A. *Nachweis.* — Vgl. Reaktionen der $H_2S_5O_6$ und der Pentathionate, S. 611; ferner oben. — B. *Bestimmung.* — Vgl. unter Polythionsäuren, S. 593.

E. Hexathionsäure, $H_2S_6O_6$.

DEBUS. *Ann.* **244**, (1888) 110.

Bildung und Zersetzung siehe WACKENRODER'sche Flüssigkeit, S. 588, 590. — Das Kaliumsalz ist von DEBUS aus den Mutterlaugen von $K_2S_5O_6$ und $K_2S_4O_6$ dargestellt worden. Vgl. Bd. II, Abt. 1, S. 66.

SCHWEFEL UND STICKSTOFF.

A. Schwefelstickstoff, N_4S_4.

GREGORY. *J. Pharm.* **21**, (1835) 315; *Berzelius' J. B.* **16**, 70; *J. Pharm.* **22**, (1836) 301.
SOUBEIRAN. *Ann. Chim. Phys.* [2] **67**, (1838) 71; *Ann.* **28**, (1838) 59; *J. pr. Chem.* **13**, (1837) 449; *Berzelius' J. B.* **18**, 175.
FORDOS u. GÉLIS. *Compt. rend.* **31**, (1850) 702; *Ann.* **78**, (1851) 71; *J. B.* **1850**, 281; *Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, (1851) 385 u. 389; *Ann.* **80**, (1851) 258 u. 260; *J. B.* **1851**, 314 u. 324.
MICHAELIS. *Jenaische Ztschr.* **6**, 79; *Zeitschr. Chem.* [2] **6**, (1863) 460; *C.-B.* **1870**, 662.
BERTHELOT u. VIEILLE. *Compt. rend.* **92**, (1881) 1307; *Bull. soc. chim.* [2] **37**, (1882) 388; *Ber.* **14**, (1881) 1558; *Compt. rend.* **96**, (1883) 214.
SCHENCK. *Ann.* **290**, (1896) 171; *J. B.* **1896**, 419; *C.-B.* **1896**, 1, 735.
RUFF u. GEISEL. *Ber.* **37**, (1904) 1573; *C.-B.* **1904**, 1, 1589; *Ber.* **38**, (1905) 2659.

I. *Geschichte und Formel.* — Zuerst dargestellt von Soubeiran im Jahre 1837, welcher der Verb. die Formel N_2S_3 beilegte. — Laurent (*Rev. scient.* **37**, 208) glaubte auf Grund theoretischer Betrachtungen, daß dieser Körper H enthalte und stellte die Formel HNS auf; Fordos u. Gélis erkannten, daß im Schwefelstickstoff N und S als die einzigen Bestandteile im Verhältnis 1 : 1 vorhanden sind und leiteten daraus die einfachste Formel NS ab. Diese Formel wurde zunächst verdoppelt, dann, nach neueren Molekulargewichtsbestimmungen von Clever u. Muthmann, Andreocci, Schenck (vgl. Molekulargewicht, S. 616), vervierfacht. —

II. *Bildung.* — 1. Aus Chlorschwefel und Ammoniak. Gregory. Soubeiran. Fordos u. Gélis. Vgl. Darst. und unter SCl_2. — 2. Aus Thionylchlorid und Ammoniak. Michaelis. Vgl. Darst. und unter $SOCl_2$. — Bildet sich wegen der negativen Bildungswärme nur auf indirektem Wege. Berthelot u. Vieille (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1307; *Bull. soc. chim.* **37**, (1882) 388; *J. B.* **1881**, 1114). — 3. Synthese aus Schwefel und NH_3 vgl. unter III, 4, S. 616.

III. *Darstellung.* 1. *Aus SCl_2 und NH_3.* — Man leitet in eine Lsg. von 1 Vol. braunem Chlorschwefel in 8 bis 10 Vol. CS_2 trocknes NH_3, bis der neben NH_4Cl entstehende anfangs rote, dann braune Nd. wieder verschwunden und die Fl. goldgelb geworden ist, filtriert von NH_4Cl ab und läßt das Filtrat freiwillig verdunsten, wobei der schwerer lösliche Schwefelstickstoff vor dem sich später abscheidenden Schwefel auskristallisiert. Fordos u. Gélis. Hat man, was weniger zweckmäßig ist, nach der Methode Soubeiran's NH_3 direkt auf Chlorschwefel einwirken lassen, so kann aus dem entstandenen citronengelben Gemenge von S, Schwefelstickstoff und NH_4Cl Schwefel durch kalten, der Schwefelstickstoff durch kochenden CS_2 ausgezogen werden. Fordos u. Gélis. Vgl. a. Berthelot u. Vieille. — Man leitet trockenes NH_3 in eine Lsg. von SCl_2 in Benzol unter Eiskühlung; es fällt ein aus N_4S_4, S und NH_4Cl bestehender Nd. aus, der von Benzol durch Filtration und Erwärmen, von Ammoniumsalzen durch Waschen mit W. befreit wird und durch Umkristallisieren aus CS_2 oder CCl_4 gereinigt wird. Die Benzolmutterlaugen enthalten noch ziemlich große Mengen von N_4S_4. Zur Gewinnung derselben werden ungefähr zwei Drittel des Lösungsmittels abdestilliert und der Rest abgekühlt. Aus 250 g SCl_2 wurden so 33 g reiner $N_4S_4 = 44.4\,\%$ der Theorie gewonnen. In den Mutterlaugen bleibt noch eine größere Menge zurück, die sich aber von Schwefel sehr schlecht trennen läßt. Zur völligen Reinigung empfiehlt es sich, die Kristalle aus Benzaldehyd umzukristallisieren. Schenck (*Ann.* **290**, (1896) 176; *J. B.* **1896**, 419). — Durch Anwendung von Soxleth'schen Extraktionsapparaten zur Trennung des N_4S_4 von gleichzeitig vorhandenem S und durch rationelle Aufarbeitung der Mutterlaugen gewannen Ruff u. Geisel (*Ber.* **37**, (1904) 1573; *C.-B.* **1904**, 1, 1589) aus 250 g sogenanntem Schwefeldichlorid (das aber der Hauptsache nach eine Auflösung von SCl_4 und Cl in S_2Cl_2 ist) 42 bis 43 g N_4S_4. Daher setzt sich der verwendete Chlorschwefel nicht quantitativ nach: $6SCl_2 + 16NH_3 = N_4S_4 + 2S + 12NH_4Cl$ um; vielmehr steht die erzielbare Ausbeute an N_4S_4 weniger mit der Annahme in Einklang, daß N_4S_4 aus SCl_2 hervorgeht, als mit der neuen, daß sich vor allem SCl_4 an dessen B. beteilige. — Der so erhaltene N_4S_4 wird wegen der außerordentlichen Explosibilität zweckmäßig in Pappschachteln und nicht in Glasflaschen mit eingeriebenem Stopfen aufbewahrt, da durch die Reibung des Stöpsels beim Oeffnen und Schließen sehr leicht gefährliche Explosionen veranlaßt werden können. Schenck. — 2. *Aus Thionylchlorid und NH_3.* — Erschöpft man die durch Einw. von NH_3 auf $SOCl_2$ entstehende weiße Masse mit kochendem CS_2, so wird eine dunkelrote Lsg. erhalten, welche Kristalle von Schwefelstickstoff liefert, die frei von beigemengtem S sind. Ausbeute: 10 % des angewandten $SOCl_2$. Der Rückstand enthält SCl_2,4NS und gibt beim Behandeln mit W. von neuem Schwefelstickstoff. Michaelis. — 3. *Aus CS_2 und NH_3.* — Wird auch durch Einwirkung von trocknem NH_3 auf eine Lösung von CS_2 in Benzol dargestellt. — Vgl. Ruff u. Geisel (*Ber.* **37**, (1904) 1575; *C.-B.*

1904, 1, 1589). — 4. *Aus Schwefel und NH_3.* — S löst sich in fl. NH_3 nach: $10S + 4NH_3 = 6H_2S + N_4S_4$, wobei H_2S und N_4S_4 primär in Form ihrer NH_3-Verbb. erhalten werden (vgl. bei sog. Sulfammonium, S. 623). H_2S wird mittels AgJ abgeschieden, das Filtrat verdunstet, der Rückstand zwei Stunden auf 100° erhitzt, im Vakuum über H_2SO_4 zur Konstanz gebracht und schließlich mit CS_2 extrahiert. Beim Verdampfen des CS_2 kristallisiert N_4S_4 aus. Ruff u. Geisel (*Ber.* 38, (1905) 2659).

IV. *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Kristallographisches.* — Schön goldgelbe (gelbrote, Michaelis), durchscheinende Kristalle, bald kürzer, bald lang säulenförmig. Nicklès (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, (1851) 420). — Kristallisiert aus Benzaldehyd in orangeroten Nadeln. Schenck. — Kristallsystem: rhombisch. — Kombinationen von {110}, {100} und einem Oktaeder {111}, welches aber nur zur Hälfte ausgebildet ist, und zwar so, daß die vorhandenen zwei oberen und zwei unteren Flächen eine Zone bilden. — {110} : {110} = 89°10′; {110} : {100} = 136 1/2°; {110} : {111} = 139°; {111} : {111} (Mittelkante) = 96°. Der Winkel des Prismas ist nahezu demjenigen des Prismas des monoklinen Schwefels gleich. Nicklès. Die unregelmäßige Ausbildung fällt weg, wenn man das Kristallsystem als monoklin und die vier {111}-Flächen als Prisma nimmt. Eine optische Untersuchung würde die Frage entscheiden. — 2. *Spezifisches Gewicht.* — Bei 15° = 2.1166, Michaelis; = 2.22, Berthelot u. Vieille (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1307; *Bull. soc. chim.* [2] **37**, (1882) 388; *Ber.* **14**, (1881) 1558). — 3. *Geruch.* — Riecht schwach, die Schleimhäute reizend. Fordos u. Gélis. Der Geruch tritt erst beim Erwärmen auf 120°, wobei der Schwefelstickstoff dunkelrot wird, deutlich hervor. Michaelis.

4. *Verhalten beim Erhitzen; Schmelzpunkt; Siedepunkt; Explosivität.* — Sublimiert bei 135° in feinen gelbroten Kristallen, schmilzt bei 158° unter langsamer Gasentwicklung und verpufft bei 160° mit schwacher Feuererscheinung, Michaelis, bei 157° unter Zerfallen in Stickstoff und Schwefel, Fordos u. Gélis; zersetzt sich bei 170° langsam in Stickstoff und Schwefel unter gleichzeitiger Sublimation von Schwefelstickstoff. Hoitsema (*Z. physik. Chem.* **21**, (1896) 137; *C.-B.* **1896**, 2, 987). — Schmilzt bei 178°. Schenck. — Siedet bei 178 bis 179°. Andreocci (*Ac. dei Lincei Rend.* [5] 5, (1896) II, 254; *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 246; *C.-B.* **1897**, 1, 1041). — Explodiert bei 207°. Berthelot u. Vieille. — Verpufft auch durch Stoß äußerst heftig. 0.02 g zerschmetterten Mörser und Mörserkeule. Fordos u. Gélis; vgl. Schenck (S. 615). Brennt in Berührung mit einem glühenden Körper, ohne zu detonieren. Bei der Explosion und Zersetzung in N und S werden für 46 g (= NS) 32.2 Kal. frei (vgl. unter 6); dabei entwickeln sich pro Gramm 243 ccm N; der bei der Explosion erzeugte Druck ist ähnlich dem durch Knallquecksilber hervorgebrachten; trotzdem ist die Energie beider Verbb. nicht gleich, da die Zersetzungsgeschwindigkeit bei beiden eine sehr verschiedene ist. Berthelot u. Vieille. — Bei starker Abkühlung (mittels flüssiger Luft) färbt sich N_4S_4 hellgelb. Ruff u. Geisel.

5. Wird beim Reiben sehr elektrisch und anklebend. Soubeiran.

6. *Bildungswärme.* — Ist eine endothermische Verb.; die Bildungswärme beträgt für N_4S_4 = —127.6 Kal. Berthelot u. Vieille (*Compt. rend.* **96**, (1883) 214).

7. *Molekulargewicht.* — (Vgl. Formel, unter I, S. 615.) — Von Schenck (*Ann.* **290**, (1896) 171; *C.-B.* **1896**, 1, 735) nach der Gefrierpunktsmethode zu N_4S_4 festgestellt. Berechnet für N_4S_4 = 183.96; gefunden = 183.3. — Bestätigt von Clever u. Muthmann (*Ber.* 29, (1896) 340; *C.-B.* **1896**, 1, 685) durch Siedepunktserhöhung in CS_2, von Andreocci nach der Siedepunktsmethode in C_6H_6 und $CHCl_3$.

Unter Zugrundelegung der Formel N_2S_2 geben Fordos u. Gélis folgende analytische Daten:

	Ber.	Gef.			
2N	30.44	30.38	31.01	30.50	
2S	69.56	69.47	68.83	69.95	69.06
N_2S_2	100.00	99.85	99.84	100.45	

V. *Chemisches Verhalten.* 1. *Verhalten an feuchter Luft; gegen Wasser.* — Zersetzt sich langsam an feuchter Luft; W. benetzt kaum und löst nicht, aber zersetzt langsam zu Ammoniumthiosulfat und -trithionat und freiem NH_3, nach: $2N_4S_4 + 15H_2O = (NH_4)_2S_2O_3 + 2(NH_4)_2S_3O_6 + 2NH_3$. FORDOS u. GÉLIS. Schwefelstickstoff kann mehrmals befeuchtet und bei 50° getrocknet werden. BERTHELOT u. VIEILLE. — Beim Schütteln kleiner Mengen N_4S_4 mit der achtfachen Menge k. W. in einem zugeschmolzenen Rohr in der Kälte geht in 24 Stunden alles in Lsg. unter B. einer stark nach NH_3 riechenden Flüssigkeit, welche $H_2S_2O_3$, H_2SO_4, H_2SO_3 und $H_2S_3O_6$ enthält. Dieselben Säuren lassen sich nachweisen, wenn nicht N_4S_4 selbst, sondern das zwei Mol. NH_3 enthaltende Derivat desselben (vgl. unter 4, weiter unten) mit W., worin es leicht und unter starker Erwärmung l. ist, behandelt wird. RUFF u. GEISEL.

2. *Verhalten gegen Säuren.* — *Chlorwasserstoffgas* wirkt auf warmen Schwefelstickstoff heftig ein und bildet NH_4Cl, ein rotes Sublimat, wahrscheinlich von SCl_2,N_4S_4 (vgl. dieses), und Geruch nach Chlorschwefel. MICHAELIS. — Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lsg. von N_4S_4 in Benzol entsteht ein hellgelber, gegen Feuchtigkeit weniger als $N_4S_4Cl_4$ (vgl. dieses) empfindlicher Körper. ANDREOCCI. — Leitet man trockenes Chlorwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temp. über N_4S_4, so erhält man ein braunes, nicht einheitliches Pulver, das sich im Vakuum nicht verändert. Kondensiert man über N_4S_4 eine zur völligen Zersetzung ungenügende Menge von trocknem Chlorwasserstoffgas, so wird dieses vollständig aufgenommen. Kondensiert man das drei- bis vierfache Volumen HCl über N_4S_4, so tritt bei gewöhnlicher Temp. ein plötzliches Aufkochen der Masse ein, und nach dem Oeffnen des Rohres macht sich der Geruch nach Chlorschwefel bemerkbar; Druck ist nicht vorhanden, freier N also auch nicht gebildet worden. Die Rk. verläuft unter B. von NH_4Cl und Chlorschwefel nach: $N_4S_4 + 12HCl = 4NH_3 + \overbrace{4S + 12Cl}$ (1.84 g N_4S_4 lieferten 0.689 g NH_3; berechnet: 0.680 g NH_3). Das Chlor ist zum Teil an Schwefel gebunden. Der Schwefel ist also in N_4S_4 mit insgesamt mindestens 12 positiven Valenzen betätigt (vgl. Konstitution, S. 619). RUFF u. GEISEL. — *Fluorwasserstoff* wirkt beim Erhitzen und bei Anwesenheit von Wasser und CuO unter B. von Thionylfluorid, $SOFl_2$, ein. RUFF u. THIEL (*Ber.* 38, (1905) 549). — *Salpetersäure* oxydiert sehr langsam und erst nach Tagen vollständig. FORDOS u. GÉLIS. — *Eisessig* löst N_4S_4 mit orangeroter Farbe auf. Bei anhaltendem Kochen am Rückflußkühler tritt allmählich Abscheidung von S und Entw. von SO_2 ein. Beim Verd. mit W. fällt noch mehr S aus; auch etwas H_2SO_4 bildet sich. RUFF u. GEISEL.

3. *Verhalten gegen Schwefelwasserstoff.* — N_4S_4 und seine Derivate geben mit H_2S in fl. NH_3 sog. Sulfammonium (vgl. dieses, S. 623). Löst man 0.5 g N_4S_4 in ca. 2 ccm NH_3, kühlt in fl. Luft, kondensiert darüber H_2S im Ueberschuß und schließt das Rohr dann, so tritt beim langsamen Auftauenlassen an der Berührungsfläche beider Fll. ein blauschwarzer Ring auf, der aber rasch verschwindet, indem H_2S von NH_3 lebhaft aufgenommen wird. Die Lsg. zeigt dann eine gelbe Farbe, indem das überschüssig gebildete $(NH_4)_2S$ den S zu Polysulfid löst und die Lsg. entfärbt. RUFF u. GEISEL (*Ber.* 38, (1905) 2664).

4. *Verhalten gegen Alkalien; Ammoniak.* — KOH zersetzt nach: $N_4S_4 + 6KOH + 3H_2O = 4NH_3 + 2K_2SO_3 + K_2S_2O_3$, FORDOS u. GÉLIS. Mit S gemengter Schwefelstickstoff, nicht aber reiner, bildet mit wenig KOH enthaltendem Alkohol vorübergehend eine amethystrote Flüssigkeit. FORDOS u. GÉLIS gegen SOUBEIRAN. Bei der Verseifung mit alkal. Mitteln bilden sich neben den hauptsächlich entstehenden H_2SO_3 und $H_2S_2O_3$ auch sehr geringe Mengen von H_2S und wahr-

scheinlich von $H_2S_2O_6$, aber nicht, wie bei Verseifung mit W. (s. unter 1, S. 617) H_2SO_4 und $H_2S_3O_6$. RUFF u. GEISEL. — Trockenes *Ammoniak* wirkt nicht ein; ätherisches NH_3 erzeugt bei 100° eine geringe Menge einer weißen sublimierbaren Verbindung. MICHAELIS. Nach RUFF u. GEISEL dagegen vermag N_4S_4 sowohl reichliche Mengen von gasförmigem NH_3 zu absorbieren, als auch sich in verflüssigtem, wasserfreiem NH_3 leicht und in erheblichen Mengen aufzulösen. Hierbei nimmt N_4S_4 bis zu zwei Mol. NH_3 auf und bildet damit lose Verbb., welche bei Atmosphärendruck und Zimmertemp. bereits eine erhebliche Ammoniaktension zeigen und bei genügend langer Behandlung das NH_3 wieder vollständig abgeben, wobei N_4S_4 zurückgebildet wird. Geschieht die Behandlung bei höherer Temp., so erleidet N_4S_4 zum Teil zugleich Zersetzungen unter B. verschiedener Sublimationsprodukte. Kondensiert man NH_3 mit Hilfe von flüssiger Luft über N_4S_4, so findet zunächst keine Einw. statt. Erst bei —40° beginnt N_4S_4 sich mit bordeauxroter Farbe zu lösen. Läßt man nach vollständiger Auflösung NH_3 wieder entweichen, so hinterbleibt eine harte, braunrote, in W. leicht lösliche M., die sich an der Luft unter NH_3-Verlust rasch schwarz färbt, bald aber wieder orangerot wird. — Das frische orangerote Prod. hat die Zus. $N_4S_4,2NH_3$. (0.6083 g lieferten 0.0935 g NH_3 = 15.32%; ber. 15.6% NH_3.) Das erstgenannte braunrote Prod. wird beim Aufbewahren (am besten in seiner eigenen Ammoniakatmosphäre) etwas heller, und sein Bestreben, sich an der Luft zu verfärben, wird sehr träge. Zwischen 60 und 70° färbt es sich braun und geht bei 100° langsam, über 120° schnell wieder in N_4S_4 über, desgleichen das braunrote und das schwarze Prod. — Bei 0° ist der braunrote Körper im Vakuum beständig; auf diese Weise zur Konstanz gebracht, färbt er sich, wenn man die Temp. bis auf 20° steigen läßt, im Vakuum allmählich grün, wobei er 7.38% an Gewicht verliert; der grüne Rückstand besteht aus nicht ganz reinem N_4S_4. — Erhitzt man die absolut-ammoniakalische Lsg. von N_4S_4, in einem Rohre eingeschlossen mehrere Stunden auf 100°, so erhält man eine tief blauviolette Lsg., welche beim Abdunsten des NH_3 den gesamten S des angewandten N_4S_4 abscheidet. RUFF u. GEISEL. — Die Lösung von N_4S_4 in verflüssigtem, wasserfreiem NH_3 gibt mit einigen in dem gleichen Lösungsmittel löslichen Metalloxyden schön kristallinische und lebhaft gefärbte Fällungen. Näheres hierüber und über die aus den dabei erhaltenen Verbindungen gezogenen Schlußfolgerungen auf die Einwirkung von NH_3 auf N_4S_4 vgl. unter 6. RUFF u. GEISEL.

5. *Verhalten gegen Chlor, Brom.* — Leitet man Cl in eine Suspension von N_4S_4 in $CHCl_3$, so löst sich N_4S_4 allmählich unter Wärmeentw., während die Fl. sich erst orangerot, dann olivengrün, schließlich braunrot färbt; beim Erkalten scheiden sich große hellgelbe Kristalle aus, die von DEMARÇAY (*Compt. rend.* **91**, (1880) 854; *Ber.* **13**, (1880) 2412) als SNCl beschrieben wurden, nach MUTHMANN u. SEITTER (*Ber.* **30**, (1897) 627; *C.-B.* **1897**, 1, 899) aber die Zus. $N_4S_4Cl_4$ besitzen. — Auch von ANDREOCCI erhalten. — Nach DEMARÇAY verbindet sich Schwefelstickstoff mit der von ihm als SNCl angesprochenen Verbindung weiter zu einer in langen kupferroten Nadeln kristallisierenden Verb. $(SN)_3Cl$. — Mit in CS_2 gelöstem *Brom* bildet N_4S_4 bronzefarbene Prismen von $N_4S_4Br_4$; Bromdämpfe werden in der Kälte begierig absorbiert unter B. granatroter Kristalle von $N_4S_4Br_6$. Beide Körper gehen beim Liegen an der Luft in die gelbe Verbindung $N_4S_5Br_2$ über. CLEVER u. MUTHMANN (*Ber.* **29**, (1896) 340). Vgl. bei den betreffenden Verbindungen. —

6. *Verhalten gegen Metalloidchloride; gegen Metalljodide.* — Reagiert leicht auf Chloride von S, P, As, Sn, Ti, Si; auf $SOCl_2$ und SO_2Cl_2. DEMARÇAY. Vgl. bei den einzelnen Verbindungen; Einwirkung auf S_2Cl_2, SCl_2 und CH_3COCl s. a. unter Thiotrithiazylverbindungen, S. 622. — Die absolut-ammoniakalische Lsg. von N_4S_4 (vgl. unter 4) reagiert mit PbJ_2 unter B. eines in schön ausgebildeten, olivengrünen Prismen kristallisierenden Nd. von „Dithiodiimidblei", PbN_2S_2,NH_3 (vgl. dieses), mit HgJ_2 unter B. einer hellgelben, schön kristallinischen,

um ein Schwefelatom ärmeren Verb. „Thiodiimidquecksilber", HgN_2S,NH_3 (vgl. dieses). Aus der Spaltung dieser beiden Körper mit HCl, welche nach: $PbS_2N_2,NH_3 + 6HCl = PbCl_2 + 3NH_3 + \overbrace{2S + 4Cl}$ bzw. nach: $HgN_2S,NH_3 + 6HCl = HgCl_2 + 3NH_3 + \overbrace{S + 4Cl}$ verläuft, ziehen Ruff u. Geisel Schlüsse auf die Konstitution von N_4S_4 (vgl. unten). Die von der Bleiverbindung abfiltrierte, absolut-ammoniakalische Mutterlauge gibt mit HgJ_2 noch einmal einen Nd., welcher zu ca. $^2/_3$ aus Thiodiimidquecksilber, zu $^1/_3$ aus Dithiodiimidblei besteht; umgekehrt erhält man durch Zusatz von PbJ_2 zu der von der primär erhaltenen Hg-Verbindung abfiltrierten Mutterlauge wiederum ein Gemenge von ca. $^2/_3$ Thiodiimidquecksilber und $/_3$ Dithiodiimidblei. Daraus geht hervor, daß N_4S_4 durch NH_3 in zwei verschiedene Spaltungsstücke zerfällt, deren eines eine unl. Blei-, deren anderes aber eine unl. Quecksilberverbindung liefert. — Andere in absolutem NH_3 lösliche Metalljodide gaben keine guten Resultate, weil sie zum Teil in NH_3 nicht löslich genug sind, und daher bei der geringen Konzentration keine Kristallisation zu erreichen ist (BiJ_3, CdJ_2, $CrCl_2$), zum Teil zwar ll. sind, aber mit N_4S_4 keine schwer löslichen Ndd. ergeben (AgJ, AlJ_3), zum Teil endlich unter den gegebenen Versuchsbedingungen schwer filtrierbare (CaJ_2) oder schwer auswaschbare (KJ) Ndd. erzeugten. In flüssigem NH_3 gelöstes $BaClO_3$ gibt mit N_4S_4 eine Abscheidung gelbroter Kristalle, die aber beim Oeffnen des Schießrohres an der Luft heftig explodieren. $AsCl_3$ und $SbCl_3$ geben in absolut-ammoniakalischer Lsg. mit N_4S_4 keine Resultate. In reinem $AsCl_3$ löst sich N_4S_4 unter schwacher Trübung auf; in reinem geschmolzenen $SbCl_3$ löst es sich leicht und klar mit blutroter Farbe. Ruff u. Geisel.

7. *Verhalten bei der Reduktion.* — Bei der Reduktion liefert Schwefelstickstoff NH_3, SO_2, $H_2S_2O_4$, S und H_2S, kein N_2H_4. Schenck; Ruff und Geisel.

8. *Verhalten gegen organische Körper.* — N_4S_4 ist wenig löslich in Holzgeist, A., Ae, Terpentinöl; zu 15 g löslich in 1 kg sd. CS_2, Fordos u. Gélis; l. in Bzl. und CCl_4, Andreocci. Beim Erhitzen der Lsg. in CS_2 oder CCl_4 im Autoklaven auf ca. fünf Atm. entsteht Stickstoffpentasulfid (vgl. dieses, S. 621); beim Erhitzen mit Ae. auf 110° entsteht kein N_2S_5, sondern ein stark nach Acetamid riechender Körper; beim Erhitzen mit Bzl. auf 125° bildet sich ebenfalls kein N_2S_5, sondern eine Lsg., die einen sehr intensiven, charakteristischen Geruch nach oleum absynthii zeigt. Muthmann u. Clever (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 200). — Mit Acetylchlorid bildet N_4S_4 Thiotrithiazylchlorid (vgl. S. 622). Muthmann u. Seitter (*Ber.* **30**, (1897) 627). — Sekundäre Fett-Amine geben in heftiger Reaktion Thiodiamine von der Formel $R_2N \cdot S \cdot NR_2$. Tertiäre Amine und Amine der aromatischen Reihe wirken nicht ein; von primären Aminen liefert Aethylamin nur Harz, Benzylamin das Thioamid der Thiobenzoesäure, Benzophenon und Schwefel. Mit Phenylhydrazin reagiert N_4S_4 beim gelinden Erwärmen nach: $N_4S_4 + 4C_6H_5NH.NH_2 = S_4 + {}^8/_3NH_3 + {}^4/_3N + 4C_6H_5NH{=}N$; $4C_6H_5NH{=}N = 4C_6H_6 + 8N$. Schenck.

VI. *Konstitution.* — Schenck folgert aus dem Auftreten von Thiodiaminen von der Form $R_2N\,S.NR_2$ bei der Einw. sekundärer Amine auf N_4S_4 (vgl. V, 8, oben) und aus der Annahme, daß der Schwefel (wenigstens beim Piperidin) seiner ganzen Menge nach in diesem Sinne in Rk. trete, daß eine gegenseitige Bindung von Schwefelatomen im N_4S_4-Molekül nicht anzunehmen sei, da unter solchen Umständen bei der angegebenen Rk. Schwefel auch in andere Formen (freien Schwefel, H_2S oder Dithiodiamin) übergehen müßte. Da Schenck ferner bei bei allen Reduktionsversuchen an N_4S_4 stets nur NH_3, niemals aber N_2H_4 beobachtete (vgl. V, 7, oben) und außerdem die Zweiwertigkeit des Schwefels in N_4S_4 der Entstehung desselben aus SCl_2 halber ohne weiteres voraussetzt, stellt er folgendes Konstitutionsschema auf: $S{<}^{N\equiv}_{N\equiv}{>}S\;S{<}^{\equiv N}_{\equiv N}{>}S$. Die dreifache Bindung je zweier Stickstoffatome soll auch die in der Farbe und Explosivität zutage tretende Aehnlichkeit des Schwefelstickstoffs mit den Diazokörpern zum Ausdruck bringen. Schenck. — Die Zweiwertigkeit

des S in N_4S_4 wird von RUFF u. GEISEL bestritten: RUFF u. FISCHER (*Ber.* **36**, (1903) 418) und RUFF u. WINTERFELD (*Ber.* **36**, (1903) 2437) haben nämlich gelegentlich von Untersuchungen an Schwefelchloriden und -bromiden die Hypothese aufgestellt, daß S in Verbb., in welchen er den entschieden elektropositiveren Teil des Moleküls ausmacht, niemals zwei-, sondern stets vier- oder sechswertig auftritt. Mit der B. des N_4S_4 aus dem sog. Schwefeldichlorid ist die Zweiwertigkeit des Schwefels nicht mehr zu begründen, da nach den oben erwähnten Untersuchungen SCl_2 keine einheitliche chemische Verb., sondern eine Lsg. von SCl_4 in S_2Cl_2 darstellt. Die von SCHENCK zugunsten seiner Konstitutionsformel angeführte Analogie des N_4S_4 bezüglich der Farbe mit den Diazokörpern scheint ebenfalls nicht zutreffend, da nicht die Diazoverbindungen mit fünfwertigem, sondern gerade die Azoverbindungen mit dreiwertigem N ähnliche Färbungen zeigen. Aber sowohl die Azo-, wie die Diazoverbindungen lassen sich zu Hydrazinen reduzieren, was — in Uebereinstimmung mit SCHENCK — bei N_4S_4 nicht möglich ist. Aus Versuchen über die Verseifung des N_4S_4 (vgl. oben, unter V, 1, 2, 4), über seine Spaltung mit HCl (vgl. oben, unter V, 2), über die Einw. von NH_3 auf denselben (vgl. oben, unter V, 4) und über einige neue Spaltungsprod. (vgl. oben, unter V, 6) folgern RUFF und GEISEL, daß sich bei der Bindung der beiden Elemente dieses Körpers mindestens zwölf Valenzen betätigen. Damit ist eine gegenseitige Bindung von Stickstoffatomen, wie SCHENCK sie behauptet, ausgeschlossen, so lange man keine höhere Wertigkeit des N im N_4S_4 als die Dreiwertigkeit annimmt (wozu kein Grund vorliegt), abgesehen davon, daß auch die Reduktionsversuche eine höhere Wertigkeit des Stickstoffs sehr unwahrscheinlich machen. Die Schwefelatome sind im Durchschnitt mindestens dreiwertig. Da eine derartige Valenz des Schwefels bis jetzt nicht beobachtet worden ist, ist anzunehmen, daß einige Schwefelatome unter sich gebunden sind. Daß nach SCHENCK infolge der Rk. zwischen N_4S_4 und Piperidin (s. oben) eine Bindung von Schwefelatomen im Schwefelstickstoff für unmöglich gehalten wird, erklären RUFF u. GEISEL auf Grund eigener Versuche für unzulässig. Dem entsprechend stellen RUFF u. GEISEL folgende Konstitutionsformen zur Diskussion:

```
              N
           //   \
         S        S
I.  N<   |        |  \\N        II.  N≡S—N=S=N—S≡N
      \\S        S/                        ||
           \   //                          S
              N
```

Eine endgültige Entscheidung zwischen beiden Formeln ist noch nicht getroffen. — Die Synthese des N_4S_4 aus S und NH_3 nach RUFF u. GEISEL (*Ber.* **38**, (1905) 2659; vgl. S. 616, oben u. S. 623) bestätigt diese Anschauungen und ergänzt sie gleichzeitig in der Weise, daß N_4S_4 jetzt auch aufgefaßt werden kann als entstanden unter NH_3-Austritt aus Schwefel-Stickstoff-Verbb., etwa von der Formel eines Dithiotriimids: NH⫽S—S⫽NH⫽... (NH=S<S=NH ... NH), oder einer Kombination ähnlicher Verbb., und zwar so, wie ein Anhydrid aus dem zugehörigen Säurehydrat entsteht. RUFF u. GEISEL.

B. Stickstoffpentasulfid, N_2S_5.

MUTHMANN u. CLEVER. *Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 200.

I. *Bildung.* — 1. Aus N_4S_4 und CS_2, vgl. unter Darstellung. — 2. Bildet sich auch beim Erhitzen von N_4S_4 mit CCl_4 im Rohr auf 125°. Es entsteht eine dunkelrote Lsg. und ein amorpher, tiefbraunschwarzer Körper. Die filtrierte Lsg. hinterläßt nach dem Abdestillieren des CCl_4 Schwefel und stark verunreinigtes N_2S_5. — 3. Suspendiert man Thiotrithiazylchlorid (vgl. dieses und S. 622) in etwa 98 %igem Methylalkohol und fügt unter heftigem Schütteln Zinkstaub hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst lauchgrün; nach einiger Zeit verschwindet diese Farbe und macht einer intensiv dunkelroten Platz. Filtriert man dann schnell ab und läßt im Vakuum eindunsten, so erhält man neben N_4S_4 beträchtliche Mengen N_2S_5. Zum Gelingen der Operation ist es notwendig, in der Kälte zu arbeiten und das Digerieren mit Zinkstaub rechtzeitig zu unterbrechen, sonst zersetzt sich N_2S_5 unter B. von N_4S_4, S, N und ZnS. Wahrscheinlich nimmt das Zn zunächst aus dem Thiotrithiazylchlorid N_3S_4Cl Chlor heraus; das Radikal N_3S_4 zerfällt sodann in N_4S_4 und N_2S_5. — 4. Bildet sich überhaupt sehr leicht bei der Zers. von N_4S_4 und seinen Derivaten. Bringt

man z. B. einige Kriställchen N_4S_4 durch Reiben oder durch Schlag zur Explosion, so bilden sich rote Nebel von N_2S_5. Ebenso bilden sich regelmäßig kleine Mengen N_2S_5, wenn man eine der Verbb. des Schwefelstickstoffs mit Halogen, HNO_2 oder HNO_3 mit W. kocht. Je langsamer, sich N_4S_4 zersetzt, um so größer sind die dabei gebildeten Mengen N_2S_5. Mischt man z. B. etwa 0.1 g N_4S_4 mit 2 g feingepulvertem PbO und erhitzt die in einem Rohr ausgebreitete Mischung vorsichtig mit freier Flamme, so tritt, von einem Punkte ausgehend, unter B. von schweren roten Nebeln Zers. ein, und an der oberen Wandung des Rohres zeigen sich bald Tröpfchen von N_2S_5, die man mit Aether oder Alkohol aufnehmen kann.

II. *Darstellung.* — 30 g N_4S_4 werden mit 500 ccm reinstem, zuerst über Aetzkali und dann über Kalomel destilliertem CS_2 in einem Autoklaven im Dampfbade zwei Stunden lang auf fünf Atmosphären Druck gehalten. Die zuerst gelbrote Lösung nimmt eine tief blutrote Färbung an, zugleich scheidet sich ein amorpher, gelbbraun gefärbter Körper aus, der ein Polyrhodan $(CNS)_x$, vielleicht die Verb. $C_3N_3S_3$, darstellt. Die Rk. verläuft nach: $N_4S_4 + 2CS_2 = N_2S_5 + S + 2CNS$. — Aus der nach dem Erkalten filtrierten Flüssigkeit wird CS_2 zum größten Teil abdestilliert und der Rest durch Eindunsten im Vakuum entfernt. Der Rückstand, welcher aus rhombischen Schwefelkristallen und einem roten, dickflüssigen Oel (N_2S_5) besteht, wird mit vollständig wasser- und alkoholfreiem Ae. digeriert, wobei das rote Oel gelöst wird. Der größte Teil des S bleibt, besonders wenn man schnell arbeitet, ungelöst zurück. Um den in Ae. gelösten S abzuscheiden, bringt man den Kolben in eine Kältemischung von —25° und läßt unter häufigem Umschütteln etwa eine Stunde darin stehen. Dann filtriert man ab und läßt den Ae. an trockener Luft (vorteilhaft unter einer Glasglocke mit $CaCl_2$) verdunsten. Den Ae. abzudestillieren, ist nicht ratsam, da hierbei ein Teil der Substanz wieder zerfällt. Nach Verdunsten des Ae. bleiben 8 bis 10 g eines tief dunkelrot durchsichtigen Oels zurück, das zunächst mit einer dünnen, gelblich opalisierenden Haut überzogen ist; man saugt das Oel durch Papier und erhält so den Körper in reinem Zustande. Eventuell muß man nochmals mit Ae. von —25° aufnehmen und die Operation wiederholen. Reinigung durch Destillation ist wegen der Zersetzlichkeit von N_2S_5 unmöglich.

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Tiefrote Flüssigkeit; nur in dünnen Schichten mit prachtvoll blutroter Farbe durchsichtig. Benetzt das Glas nicht und ist ziemlich leicht beweglich. $D.^{18} = 1.901$. — Erstarrt in der Kältemischung zu einer kristallinischen, stahlgrauen, dem Jod ähnlichen Masse. — Der Schmp. liegt bei + 10 bis 11°. — Verbleibt sehr leicht in überschmolzenem Zustande; man kann das Erstarren beschleunigen, indem man einige Tropfen Aether zufügt und mit dem Glasstabe reibt. — Riecht äußerst intensiv und charakteristisch, ähnlich wie Jod, aber etwas süßlicher. Die Schleimhäute werden ziemlich stark angegriffen. Bringt man die Substanz auf die Zunge, so bemerkt man zunächst keinen Geschmack, nach kurzer Zeit jedoch stellt sich ein heftiges Brennen ein.

Unlöslich in W., aber löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. CS_2 nimmt je nach der Temp. 8 bis 12%, Ae. 2 bis 3% auf; schwieriger löst sich N_2S_5 in Bzl., A. und $CHCl_3$. — Die Lsgg. sind im Gegensatz zu dem festen Körper in reinem Zustande verhältnismäßig beständig. Eine ätherische Lsg. kann man Monate lang aufbewahren, wenn man dieselbe vor Licht schützt; unter dem Einfluß des Sonnenlichtes scheidet sich schon nach einigen Stunden eine gelbe Kruste, bestehend aus S und N_4S_4, ab. — Das Absorptionsspektrum der Lsgg. besteht aus einem breiten Bande, das etwa bei der D-Linie beginnt und sich über das Grün bis zum Beginn des Blau erstreckt.

IV. *Chemisches Verhalten.* 1. *An der Luft; beim Erhitzen.* — Aeußerst leicht zersetzlich; namentlich im Sommer und bei feuchter Luft tritt sehr bald Gasentw. auf und es bilden sich S und N_4S_4. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Atmosphärendruck vollständig; bald langsam unter Entw. von N, bald plötzlich mit leichter Verpuffung. Unter 10 mm Druck bei ca. 50° zersetzen sich mindestens 90% unter Entw. von N und Bildung von S und N_4S_4.

2. *Gegen Wasser, Alkali.* — Unlöslich in W. (vgl. oben). — Beim Kochen mit W. verflüchtigt sich ein kleiner Anteil mit den Wasserdämpfen, während sich die Hauptmenge unter NH_3-Entw. und Abscheidung von amorphem S zersetzt. — Aehnlich wirkt wss. KOH, doch ist hier die Zers. vollständig und der Ammoniakgeruch deutlicher wahrzunehmen. — Versetzt man eine alkoh. Lsg. von N_2S_5 mit sehr wenig alkoh. KOH oder NaOH, so färbt sich die Fl. augenblicklich intensiv violettrot. Aeußerst charakteristische und bei den geringsten Spuren von N_2S_5 noch deutliche Rk. Verpufft man z. B. einige Milligramm N_4S_4 (am besten unter Zusatz von etwas PbO) vorsichtig im Reagenzrohr, schüttelt mit A. und bringt mit Hilfe eines Glasstabes eine Spur Alkali hinzu, so tritt die Färbung sofort auf. — Das Absorptionsspektrum dieser violetten Lsg. zeigt zwei dunkle Banden, von denen die eine vom Orange zur Mitte des Grün sich erstreckt, während die andere im Violett liegt. — Die färbende Substanz, zweifellos ein Alkalisulfonitrat, läßt sich nicht isolieren; die Lsg. ist unbeständig und hat schon nach einstündigem Stehen ihre Farbe verloren. — Trägt man einige Gramm N_2S_5 in alkoh. KOH ein (vorteilhaft $1N_2S_5 : 2KOH$), so erhält man eine außerordentlich tief gefärbte Lsg., aus der durch Zusatz des dreifachen Vol. Ae. ein schwachgelb gefärbtes, feinkristallinisches Prod. (wahrscheinlich ein Sulfonitrat) ausfällt, das sich unter der Fl. ziemlich gut zu halten scheint, beim Trocknen aber sofort sich zersetzt.

3. *Gegen H_2S und K_2S.* — Leitet man in die alkoh. Lsg. von N_2S_5 Schwefelwasserstoff ein, so färbt sie sich tiefgelb unter B. von Ammoniumpolysulfid, nach: $N_2S_5 + 4H_2S = (NH_4)_2S_5 + 4S$. — Alkoh. Alkalisulfid wirkt sofort zersetzend ein; es bilden sich Polysulfide, und NH_3 geht fort.

4. *Gegen Säuren.* — Konzentrierte HNO_3 reagiert sehr heftig unter Oxydation des größten Teiles des Schwefels zu H_2SO_4; verdünnte HCl oder H_2SO_4 bilden Ammoniumsalze unter Abscheidung von Schwefel. MUTHMANN und CLEVER.

		MUTHMANN u. CLEVER.	
N	14.88	14.85	
S	85.12	85 12	85.49
N_2S_5	100.00		

Die Formel N_2S_5 wird bestätigt durch Molekulargewichtsbestimmung in Benzol: Gefunden 186, berechnet 188.

C. „Thiotrithiazyl", $(\overset{I}{N_3S_4})_n$.

DEMARÇAY. *Compt. rend.* **91**, (1880) 1066; *Ber.* **14**, (1881) 253; *Compt. rend.* **92**, (1881) 726; *Ber.* **14**, (1881) 989.
MUTHMANN u. SEITTER. *Ber.* **30**, (1897) 627; *C.-B.* **1897**, 1, 899.

Schwefel und Stickstoff bilden ein eigenartiges Radikal, N_3S_4, welches genau wie NH_4 Salze bildet, denen die Konstitution $S_2\lessgtr^{N-S}_{N-S}>N.X$ (X = Säurerest) zukommt. MUTHMANN u. SEITTER. Dieses Radikal wird von DEMARÇAY, der die Gruppe NS- als „Thiazyl" bezeichnet, „Thiotrithiazyl" genannt. Er gibt demselben die Konstitution $[(N \equiv \overset{IV}{S})_3 \equiv \overset{IV}{S}\overset{I}{]}$. — Als Ausgangsmaterial der Thiotrithiazylverbindungen dient das Thiotrithiazylchlorid N_3S_4Cl, welches durch Erwärmen von N_4S_4 mit in Chloroform gelöstem

S_2Cl_2 (DEMARÇAY, MUTHMANN u. CLEVER) oder auch durch Zusatz von S_2Cl_2 zu einer kalten Lösung von N_4S_4 in Chloroform (DEMARÇAY) erhalten wird. — MUTHMANN u. SEITTER beschreiben ferner das Bromid, Jodid und Rhodanid, DEMARÇAY das Sulfat, während das Nitrat sowohl von letzterem als von MUTHMANN u. SEITTER untersucht wurde. Die übrigen Verbb. finden sich bei den Halogenen und beim Kohlenstoff beschrieben. Am beständigsten sind Nitrat und Rhodanid.

SCHWEFEL, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

I. Einwirkungsprodukte von flüssigem Ammoniak auf Schwefel. — Sog. „Sulfammonium".

MOISSAN. *Compt. rend.* **126**, (1898) 685; **132**, (1901) 510.
RUFF u. GEISEL. *Ber.* **38**, (1905) 2659.

Ueber die Natur des bei der Einw. von flüssigem NH_3 auf S (vgl. d. Bd. S. 377) entstehenden Reaktionsprod. gehen die Ansichten noch auseinander. Die hierbei entstehende purpurrote Lsg. [GORE (*Proc. Roy. Soc.* 21, (1873) 140)] wurde von SEELY (*Chem. N.* 22, (1897) 217), FRANKLIN u. KRAUSS (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 821) und HUGOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] 21, (1900) 5) für eine einfache Lsg. von S in NH_3 gehalten. Nach MOISSAN ist die erhaltene Fl. als die Lsg. einer chemischen Verb. von S und NH_3, des „Sulfammoniums", anzusprechen. Vgl. jedoch RUFF u. GEISEL, unten.

a) *Darstellung.* α) *Der Lösung.* — Behandelt man die verschiedenen Modifikationen des Schwefels mit fl. NH_3 in verschlossenen Röhren, so beginnt die Einw. des NH_3 auf γ-Schwefel bei —38°, auf β-Schwefel bei —15.5°, auf α-Schwefel bei —11.5° (vgl. S. 377). — Der γ-Schwefel gibt eine purpurrote, α-Schwefel eine schön rote Lsg. (RUFF u. GEISEL sprechen nur von blauen Sulfammoniumlsgg.). — Zu der Annahme des Vorliegens einer chemischen Verb. in den Lsgg. führte MOISSAN folgende Beobachtungen: 1. Die mit den verschiedenen allotropen Modifikationen des S erhaltenen Lsgg. halten sich in verschlossenen Röhren unter ihrem eigenen Dampfdruck unbegrenzt; beim Abkühlen auf eine (je nach dem Gehalt an S) vier bis fünf Grad unterhalb des Gefrierpunktes des fl. NH_3 (—75°) liegende Temp. werden sie fest, ohne Schwefel abzuscheiden und die Intensität ihrer Färbung zu ändern. — 2. Zwischen —75° (dem Gefrierpunkt des NH_3) und —11.5° (wo zuerst die charakteristische Färbung auftritt) wird α-Schwefel von fl. NH_3 überhaupt nicht angegriffen. Dies widerspricht den allgemein beobachteten Lösungserscheinungen. — 3. Erhitzt man eine sehr verd. Sulfammoniumlösung, so beginnt sie bei 90° die Intensität ihrer Färbung zu vermindern und ist bei 131° (krit. Punkt des NH_3) vollständig farblos; zugleich scheiden sich Schwefelkristalle aus. Beim Abkühlen wird die Lsg. bei 100° wieder violett, bei gewöhnlicher Temp. hat sie ihre ursprüngliche purpurrote Färbung wieder angenommen. Bei Annahme einer einfachen Lösung wäre es nicht zu erklären, daß bei einer Temperaturerhöhung auf 100° der feste Körper und das Lösungsmittel neben einander bestehen könnten. MOISSAN.

Die Reaktion beim Auflösen von S in fl. NH_3 und bei der B. des Sulfammoniums ist (wie auch MOISSAN annimmt) eine umkehrbare, etwa nach folgendem Schema: $10S + 4NH_3 \rightleftarrows 6H_2S + N_4S_4$; wobei H_2S und N_4S_4 primär in Form ihrer NH_3-Verbb. erhalten worden waren. Den entstandenen H_2S kann man mit Hilfe von AgJ ausfällen und aus dem Rückstand N_4S_4 gewinnen (vgl. bei N_4S_4, S. 616,

oben). Die Umkehrung der Rk. läßt sich erreichen, wenn man eine Lsg. von N_4S_4 in fl. NH_3 mit H_2S behandelt. Die Richtung der Rk. ist vor allem durch die $(NH_4)_2S$-Konz. bedingt. Wird diese verringert, so wie es beim Fällen mit AgJ geschieht, so verläuft die Rk. obiger Gleichung von links nach rechts; wird umgekehrt die $(NH_4)_2S$-Konz. erhöht, wie dies beim Eindunsten einer Sulfammoniumlösung der Fall ist (vgl. S. 625, unter c), so verläuft sie von rechts nach links und führt wieder zur B. von freiem S.

Synthetisch ist die blaue Sulfammoniumlsg. außer mittels N_4S_4 auch noch aus den Salzen der Abkömmlinge von N_4S_4, dem Dithiodiimidblei und Thiodiimidquecksilber (vgl. S. 618, unter 6) durch Behandlung mit NH_3 und H_2S dargestellt worden, nach: $PbN_2S_2 + 3H_2S = PbS + 2NH_3 + 4S$; $HgN_2S + 3H_2S = HgS + 2NH_3 + 3S$. Ruff u Geisel (*Ber.* 38, (1905) 2659).

β) *In festem Zustande.* — Komprimiert man in einem Cailletet'schen Apparat eine Mischung von 80 % gasförmigem NH_3 und ungefähr 20 % N bei Ggw. von überschüssigem Schwefel, so erhält man bei —12° und 45 Atm. (oder —40° und 20 Atm.) Druck farnkrautähnliche Kristalle von Sulfammonium. Moissan. Vgl. auch unten.

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Kühlt man eine konz. Lsg. von Sulfammonium in einem Cailletet'schen Apparat unter 40 Atm. Druck auf —40° ab, so bilden sich, besonders bei geringer Verminderung des Druckes, kleine rubinrote Kristalle, die sich in überschüssigem NH_3 lösen. Die Lsg. zeigt Dichroismus und erscheint im durchfallenden Lichte rot, im reflektierten Lichte blauviolett. Eine äußerst verd. Lsg. von S in fl. NH_3 (0.002 g S in 3.242 g NH_3, entsprechend einem Gehalt von 0.0061 % S; vgl bei Spektrum, unten) gibt noch eine sehr charakteristische rote Färbung. Enthält das NH_3 etwas Pyridin, so ist die Farbe weniger rein; eine Spur W. bewirkt eine grünliche Färbung. Moissan. — Die intensiv purpurblaue Färbung führen Ruff u. Geisel auf eine teilweise kolloidale Lsg. von elementarem S in NH_3 und den bei der Rk. zwischen S und NH_3 gebildeten Prodd. zurück. — Die Annahme einer Lsg. elementaren Schwefels steht auch völlig im Einklang mit dem Verhalten des Sulfammoniums gegen $(NH_4)_2S$; bei Ueberschuß von letzterem tritt Entfärbung ein, offenbar infolge B. von Polysulfid; anderseits genügen schon äußerst geringe Mengen $(NH_4)_2S$, um die Blaufärbung einer N_4S_4-Lsg. herbeizuführen. — Für die kolloidale Natur des gelösten S spricht vielleicht auch der Dichroismus des Sulfammoniums. — Auch die Beobachtungen Moissan's über den Einfluß von Temperaturveränderungen auf das Sulfammonium stehen mit der Auffassung von Ruff u. Geisel nirgends in Widerspruch; die größere Konzentrationsmöglichkeit von Sulfammonium bei niederen Tempp., die geringere bei höheren, finden in dem wachsenden Dissoziationsdruck des $(NH_4)_2S$, d. h. des für die Solbildung wirksamen Agens, befriedigende Erklärung, und diese wird noch gestützt durch die sicher nicht zufällige Tatsache, daß die Möglichkeit der B. von Sulfammonium aus S und fl. NH_3 oberhalb 100°, d. h. gerade bei der kritischen Temp. des H_2S, aufhört. Mit dem Schwinden des Solbildners aus der Lsg. ist offenbar auch die Löslichkeit des S zu Ende. Ruff u. Geisel.

Die gesättigte Sulfammoniumlsg. erstarrt im geschlossenen Rohr beim Abkühlen in einer Mischung aus Aceton und festem CO_2 bei —85° zu einer roten Masse ohne Schwefelausscheidung. Ist die Lsg. nicht gesättigt, so bemerkt man im Momente des Schmelzens weiße Lamellen von festem NH_3, welches bei — 75° schmilzt. — Die Dampfdruckkurven der Sulfammoniumlsgg. sind beinahe parallel mit den für fl. NH_3 aus den Zahlen von Regnault konstruierten Kurven. Moissan.

Zeigt ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum. Aeußerst verdd. Lsgg. (0.002 g S in 3.242 g fl NH_3) geben ein Absorptionsspektrum mit zwei breiten Banden, deren eine sich über Gelb und Orange, deren andere sich über Blau und einen Teil von Grün und Violett erstreckt. Bei etwas konzentrierteren Lsgg. (0.0125 g S in 3.242 g fl NH_3) bleiben nur der weniger brechbare Teil von Rot und eine Bande in Grün sichtbar. Moissan.

Löst sich in sehr vielen Lösungsmitteln, z. B. in absolutem A., in wasserfreiem Aether u. a. Diese Lsgg. sind bei tiefer Temp. beständig. Fügt man auf —80° abgekühlten Ae. zu einer Lsg. von Sulfammonium in NH_3, so erhält

man eine homogene Fl., die zunächst purpurrot bleibt, aber bei Zusatz von mehr Ae. blau wird. Bei -40^0 entfärbt sich die blaue Fl. unter S-Abscheidung. — Die mit Chloroform bei -80^0 hergestellte purpurrote Lsg. wird bei $+15^0$ plötzlich gelb unter Abscheidung von kristallinischem S. — Fügt man zu der Sulfammoniumlsg. Fll., die sich nicht damit mischen, so findet oft Rk. zwischen Sulfammonium und der betreffenden Fl. statt. So gibt Benzin eine braune Lsg., CS_2 eine schön blau gefärbte Fl., CCl_4 prächtige, farblose Kristalle und eine orangefarbene Verb., welche bei gewöhnlichem Druck dissoziiert. MOISSAN.

c) *Chemisches Verhalten.* — Läßt man Sulfammoniumlsg. langsam an der Luft eindunsten, so bleibt zunächst ein schwach rötlich gefärbtes Gemisch von S mit mehreren anderen Substanzen zurück, welches sich nach längerem Stehen allmählich heller färbt und in reinen S zurückverwandelt. Leitet man aber während des Verdunstens des NH_3 einen lebhaften Strom von H hindurch, so nimmt dieser, sobald das fl. NH_3 verschwunden ist und die Temp. etwas steigt, das leichter flüchtige $(NH_4)_2S$ aus dem Rückstand fort, ehe dieses sich mit den Schwefelstickstoffverbb. umzusetzen vermag, und durch Waschen des austretenden Gasstromes mit $PbNO_3$-Lsg. können große Mengen H_2S nachgewiesen werden. RUFF u. GEISEL. — Vermag in der Kälte sehr viele einfache und zusammengesetzte Körper mit Leichtigkeit in Schwefelverbb. überzuführen: Braune, ammoniakalische Jodlsg. wird von überschüssigem Sulfammonium unter NH_3-Entw. entfärbt; es hinterbleibt eine zähe, dann kristallisierende Masse, welche die Rkk. einer ammoniakalischen Verb. von Jodschwefel zeigt. — Geschmolzenes Se ist ohne Einw. — Calciumammonium im Ueberschuß gibt mit Sulfammonium eine weiße, in fl. NH_3 unl. Schwefelcalciumverb.; ist Sulfammonium im Ueberschuß, so geht das weiße Prod. in schöne rote Kristalle über; es bildet sich ein Calciumpersulfid, welches sich mit überschüssigem NH_3 zu verbinden vermag. — Mit Hg entstehen bei gewöhnlicher Temp. Kristalle, die sich zu schwarzem HgS dissoziieren. — Wasserfreies CaO erzeugt mit Sulfammonium rote Kristalle und einen festen, sehr leicht dissozierbaren Körper; ZnO bildet orangegelbe, zerfließliche Kristalle. — NaCl und NaBr werden in der Kälte nicht angegriffen; wasserfreies $MgCl_2$ gibt eine gelbe, kristallinische Verb.; $PbCl_2$ bildete kleine gelbe Kristalle, die sich unter Atmosphärendruck an der Luft zersetzen und schwarz färben; mit $HgCl_2$ entsteht eine dunkelfarbige, in NH_3 unl. Verb., die an der Luft unter Abscheidung von HgS dissoziiert. MOISSAN.

Sulfammonium hat die Eigenschaft, sich mit einer je nach der Temp. schwankenden Menge Mol. NH_3 zu verbinden. Zwischen 0 und $+20^0$ entspricht der Gehalt der purpurroten Fl. an S der Formel $(NH_3)_2S,2NH_3$ (ber.: 32.00% S; gef.: 33.10%, 33.20%, 31.90%); bei -23^0 der Formel $(NH_3)_2S,NH_3$ (ber.: 38.56% S; gef.: 39.40%, 39.10%, 39.60%). Eine bestimmte Formel des eigentlichen Sulfammoniums kann noch nicht gegeben werden. MOISSAN. — Nach RUFF u. GEISEL enthält Sulfammonium einerseits H_2S, anderseits eine Schwefelstickstoffverbindung, wie z. B. ein Thiodiimid oder Dithiodiimid (vgl. S. 618).

II. Ammoniumhydrosulfid und Ammoniumsulfide.

A. NH_4SH. *Ammoniumhydrosulfid; Ammoniumsulfhydrat; Schwefelwasserstoffammonium.* — Früher *Zweifach-Hydrothion-Ammoniak* oder *Hydrothion-Schwefelammonium* genannt. — I. *Bildung.* — H_2S und NH_3 vereinigen sich bei gewöhnlicher oder höherer (vgl. dagegen S. 627, oben) Temp. stets zu gleichen Volumina, also zu NH_4SH, ihr Verhältnis sei, wie es wolle (vgl. bei $(NH_4)_2S$, S. 628). BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* **67**, (1838) 230; **68**, (1838) 435). — Dies ist nach BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 286; *C.-B.* **1895**, 1, 946) nicht der Fall; vielmehr erhält man nach der unten angegebenen Darstellungsmethode

bei einem kleinen Ueberschuß an NH_3 Kristalle, die weniger S (nur 88%) enthalten, als der Formel NH_4SH entspricht (vgl. S. 628).

II. *Darstellung.* 1. *Des kristallisierten Salzes.* — Man läßt beide Gase zu gleichen Voll. in einem mit Eis umgebenen Gefäße zusammentreten, welches zuvor mit H oder NH_3 gefüllt ist. Bineau. — In eine weithalsige, mit einem Kork verschlossene Flasche, die mit zwei Röhren zum Einleiten von NH_3 und H_2S und einer dritten Röhre zum Entweichen der Gase versehen ist, leitet man unter Eiskühlung beide Gase entweder zu gleichen Vol. oder mit geringem Ueberschuß an H_2S. — Die Darst. durch Einleiten von H_2S in alkoh. NH_3-Lsg. ist nicht zu empfehlen, da man hierbei nicht NH_4SH, sondern Verbb. von der Zus. $(NH_4)_2S,xNH_4SH$ (vgl. S. 631) erhält. Bloxam. — 2. *Der wässrigen Lösung.* — a) Durch Lösen des festen Salzes in Wasser. — b) Durch Sättigen von wss. NH_3 unter Luftabschluß mit H_2S. — Eine konz. wss. NH_3-Lsg. (D. = 0.88) vermag nicht den zur B. von NH_4SH nötigen H_2S zu absorbieren; je konzentrierter die NH_3-Lsg. ist, desto geringer ist die relative Menge des aufgenommenen S. Dieselbe betrug bei 18½ stündigem Durchleiten von H_2S durch konz. NH_3-Lsg. (D. = 0.88) unter Wasserkühlung 76.7%, bei 24 stündigem Durchleiten 71.2% des zur B. von NH_4SH erforderlichen S. Dabei entstehen Verbb. von der allgemeinen Formel $(NH_4)_2S,xNH_4SH$ (vgl. S. 631). Zur Darst. von NH_4SH-Lsgg. muß die konz. NH_3-Lsg. (D. = 0.88) mindestens mit der vierfachen Menge W. verdünnt werden (vgl. Tabelle, unten). Die Menge des von 1 Mol. NH_3 aufgenommenen H_2S nimmt nicht kontinuierlich zu, wenn die Konz. des NH_3-Wassers abnimmt, sondern innerhalb großer Grenzen besteht ein konstantes Verhältnis von NH_3 zu H_2S:

Lösungen auf 0° abgekühlt und mit H_2S gesättigt.

Mischungsverhältnis		Analyse des Sättigungsproduktes		% S im Sättigungsprod. (S in NH_4SH = 100)	Zus. des Sättigungsproduktes
Vol. NH_3-Lsg. (D. = 0.88)	Vol. Wasser	% NH_4	% S		
3	1	17.26; 17.30	25.11; 25.06	81.6	$(NH_4)_2S,4NH_4SH$
2	1	15.41; 15.51	24.75; 25.01	90.1	$(NH_4)_2S,8NH_4SH$
1	1	11.97; 11.94	19.16; 19.08	90.0	$(NH_4)_2S,8NH_4SH$
1	2	8.99; 8.96	15.18; 15.20	95.0	$(NH_4)_2S,18NH_4SH$
1	3	7.15; 6.93	11.89; 11.80	95 2	$(NH_4)_2S,18NH_4SH$
1	4	5.63; 5.64	9.93	100.0	NH_4SH
1	5	4.98; 4.91	8.67; 8.66	100.0	NH_4SH

Die konzentrierteste NH_4SH-Lsg. enthält weniger als 19% NH_4SH (s. Reihe 5); die Lsg., welche bei dem Mischungsverhältnis 1:4 (s. Reihe 6) entsteht, enthält 16% NH_4SH; daraus folgt, daß die konzentrierteste überhaupt darstellbare Lsg. von NH_4SH zwizchen 16 und 19% NH_4SH enthält. Bloxam (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 283; *C.-B.* **1895**, 1, 946; *Chem. N.* **68**, (1893) 97; *C.-B.* **1893**, 2, 642).

Nach Laming (*Wagner's J. B.* **1863**, 713; **1864**, 168) wird wss. NH_4SH dargestellt durch Erhitzen von $(NH_4)_2CO_3$ oder Gaswasser mit Na_2S, nach P. Spence (*Chem. N.* **14**, 272; *Wagner's J. B.* **1867**, 230) durch Erhitzen von Sodarückständen oder Gaskalk mit Ammoniumsalzen im Dampfstrom. Schon Berzelius empfahl NH_4Cl mit nicht überschüssigem K_2S zu sublimieren. S. auch flüchtige Schwefelleber (S. 632, oben).

III. *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Allgemeines.* — Farblose Nadeln und Blättchen. Bineau; Bloxam. Letzterer erhielt die Verb. zum größten Teil als weiße, porzellanähnliche Masse. — Verdampft und sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur, reagiert alkalisch und riecht nach NH_3 und H_2S. Bineau.

2. *Dampfdichte; Dampfspannung.* — DD. = 0.884, BINEAU, bei 56.7° = 0.89, H. DEVILIE u. TROOST (*Compt. rend.* 56, (1863) 895), also die eines Gemenges von gleichen Voll. H_2S und NH_3 (Rechn. 0.883). Siehe H. KOPP (*Ann.* **105**, (1858) 390), HORSTMANN (S. 629, unten). — Nach ENGEL u. MOITESSIER (*Compt. rend.* 88, (1879) 1353; **89**, (1879) 237; *J. B.* **1879**, 131) ist schon bei 50° der angebliche Dampf von NH_4SH nur eine Mischung von H_2S und NH_3; denn diese beiden Gase verbinden sich bei 50° nicht nach gleichen Volumen, da aus einer Mischung beider durch ausgeglühte Kohle bei 50° fast nur NH_3 absorbiert wird und von einer geringen Menge W. alles NH_3 bis auf Spuren aufgenommen wird, während H_2S hinterbleibt. In der Kälte werden beide Gase von W. vollkommen absorbiert, beim Erwärmen der Lsg. entweicht H_2S mit sehr wenig NH_3. Demgegenüber weist ISAMBERT (*Compt. rend.* 89, (1879) 96; *J. B.* **1879**, 131) darauf hin, daß eine Spannung des NH_3 in dem bei 100° (die Versuche wurden aber bei 50° gemacht! ENGEL u. MOITESSIER) dissoziierten NH_4SH von 60 mm bereits genügt, um die vollständige Zers. durch Kohle zu bewirken, und daß der Versuch von ENGEL und MOITESSIER mit Holzkohle daher nur beweist, daß NH_3 mehr als H_2S durch Kohle absorbiert wird, aber keinen Ausweis über den Dampfdruck des NH_3 gibt. — Auch bei Ueberschuß einer der Komponenten H_2S oder NH_3 muß der Dampf als einfache Mischung von NH_3 und H_2S betrachtet werden (während ENGEL u. MOITESSIER angeben, daß bei gewöhnlicher Temperatur 2 Vol. NH_3 und 1 Vol. H_2S in ein Gemenge von NH_4SH und NH_3 übergeben, vgl. unter $(NH_4)_2S$, S. 628), da bei Endosmose durch eine poröse, trockene Porzellanröhre sich in dem durchgegangenen Gase ein Ueberschuß an NH_3 findet; — die Verdampfungswärme beträgt zwischen 27° und 132° nahe 23 Kal., welche Zahl BERTHELOT als die Bildungswärme des festen NH_4SH aus den gasförmigen Komponenten gefunden hat (vgl. unten); — das Verhältnis $\frac{p_0v_0}{pv}$ schwankt in der Nähe des Sättigungspunktes zwischen 1.007 und 1.008, ist also nahezu = 1, während für kondensierbare Gase dieser Wert rasch wächst (REGNAULT, BINEAU, HERWIG); — bei der nämlichen Temp. steigt der Gesamtdruck in gleichem Maße, in welchem die Spannung einer überschüssig zugesetzten Komponente vermehrt wird; ist p die Maximalspannung des NH_4SH bei einer bestimmten Temp., h der Druck des überschüssigen freien Gases, so ist der Gesamtdruck der gesättigten Gasmischung $P = \sqrt{p^2 + h^2}$; — beim Vermischen zeigen H_2S und NH_3 von 33° keine Temperaturerhöhung, welche bei stattfindender chemischer Verbindung zu erwarten wäre. ISAMBERT (*Compt. rend.* **94**, (1882) 958; **95**, (1882) 1355; *Ber.* **16**, (1883) 220; *J. B.* **1883**, 185). — Die bei der nämlichen Temperatur konstante Dampfspannung im Vakuum wächst mit steigender Temperatur. Dieselbe beträgt:

bei	4.2°	6.1°	7.9°	9.5°	10.1°	12°	15°	18°	22°	25.1°
mm	132	142	159	175	184	212	259	322	410	501
bei	28°	30.9°	32.1°	32.6°	33.2°	35.6°	37.9°	39.3°	42°	44.4°
mm	588	696	748	772	804	919	1062	1156	1353	1560

Bei Ggw. eines indifferenten Gases, wie H oder N, besitzt NH_4SH dieselbe Spannkraft, dagegen ist die Tension bei Ggw. von NH_3 oder H_2S beträchtlich kleiner und nimmt um so mehr ab, je größer die Quantität des einen oder anderen dieser beiden Gase ist. ISAMBERT (*Compt. rend.* **92**, (1881) 919; *Ber.* **14**, (1881) 1192).

3. *Gefrierpunktserniedrigung.* — Für 1 g NH_4SH, gelöst in 100 g Wasser = 0.703°; molekulare Gefrierpunktserniedrigung = 35.9. RAOULT (*Compt. rend.* **98**, (1884) 510).

4. *Bildungswärme.* — $(N,H_5,S) = NH_4SH$ (kristallisiert) ... + 39.030 Kal., THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 449; *J. B.* **1880**, 113); S (gasf.), $H_5,N = NH_4SH$ (fest) ... + 56,9 Kal.; BERTHELOT (*Annuaire pour l'an 1877 publié par le Bureau des Longitudes*, 395; *Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 130; vgl. auch *Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, (1880) 255; *Compt. rend.* **90**, (1880) 779; *J. B.* **1880**, 119). $(N,H_4,S,H) = NH_4SH$ (kristallisiert) ... + 53.85 Kal., THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, (1875)

243); $(NH_3,H_2S) = NH_4SH$ ... + 22.63 Kal., THOMSEN; ... + 23.0 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1180). — Bildungswärme der wäßrigen Lösung: $(N,H_4,S,H,aq) = NH_4SH,aq$ ... + 50.6 Kal., THOMSEN; $(NH_3,S,H_2,aq) = NH_4SH,aq$ ... 23.89 Kal., THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, (1879) 1; *J. B.* 1878, 99); $(2H_2Saq, 2NH_3aq)$ ... + 6.19 Kal., THOMSEN (*Ber.* **4**, (1871) 589; *J. B.* **1871**, 105).

5. *Lösungswärme.* — 1 T. NH_4SH in 50 bis 100 T. W. ... — 3.25 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, (1873) 26; *C.-B.* **1873**, 603; *J. B.* **1873**, 77).

IV. *Chemisches Verhalten.* — Löst sich in W. langsamer als $(NH_4)_2S$. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 277). — Die zunächst farblose wss. Lsg. wird an der Luft schnell gelb infolge B. von Ammoniumpolysulfiden, THÉNARD, und $(NH_4)_2S_2O_3$. Bei längerer Einw. der Luft verliert die gelbe Lsg. ihre Farbe und scheidet S ab. — Ueber die Vorgänge bei der Oxydation an der Luft existieren zwei Anschauungen: Nach der einen zersetzt sich NH_4SH bei der Oxydation teilweise unter Bildung von NH_3, Wasser und S; von letzterem bildet ein Teil mit unverändert gebliebenem NH_4SH Ammoniumdisulfid, ein Teil wird zu Thiosulfat oxydiert, der Rest fällt aus. Nach der anderen Anschauung wird NH_4SH direkt zu $(NH_4)_2S_2$ und $(NH_4)_2S_2O_3$ in molekularen Verhältnissen oxydiert; bei der Entfärbung der gelben Lsg. bilden sich Sulfit und Sulfat. Nach BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 277) bilden sich in erster Phase nur Polysulfide: Die wss. NH_4SH-Lsg. zersetzt sich beim Stehen an der Luft in NH_3, Wasser und H_2S, welcher sich zu Wasser und S oxydiert; S bildet mit NH_4SH unter H_2S-Entw. Polysulfide, wobei die Rk. bis zur B. des in der gegebenen Konz. möglichen Polysulfides (vgl. S. 632) fortschreitet; für die Annahme der B. von $(NH_4)_2S_2$ ist kein Grund vorhanden; in dieser Phase tritt die größte Färbung ein und die Lsg. ist frei von oxydiertem Schwefel. In der zweiten Phase werden die Polysulfide durch den Sauerstoff der Luft unter Schwefelausscheidung zerlegt nach: $(NH_4)_2S,S_x + O = 2NH_3 + H_2O + S,S_x$. In der dritten Phase reagiert S mit NH_3 nach: $4NH_3 + 4H_2O + S_3 = (NH_4)_2SO_3 + 2NH_4SH + H_2O$. In der vierten Phase reagiert S mit Sulfit unter B. von Thiosulfat oder mit NH_4SH, wobei mehr Ammoniumpolysulfide gebildet werden. Das Endprod. ist $(NH_4)_2S_2O_3$; Sulfat wird n i c h t gebildet. BLOXAM.

NH_4SH löst sich in Alkohol. Die alkoh. Lsg., in schlecht verschlossener Flasche aufbewahrt, zersetzt sich unter B. von Aethylsulfid, NH_3 und Schwefelkristallen. WETHERILL (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **40**, (1865) 338; *J. B.* **1865**, 138).

Die Analyse der Fl., welche durch Lösen der von BLOXAM erhaltenen Kristalle (vgl. S. 626) in Eiswasser entsteht, bestätigte die Zus. NH_4SH und ergab: $NH_4 = 6.23\,\%$; $S = 10.57\,\%$, entsprechend der Zus. $(NH_4)_2S,18NH_4SH$, indem das W. NH_4SH zersetzt, da die Lsg. für die Existenz von NH_4SH zu konzentriert war (vgl. Tabelle, S. 626). BLOXAM.

B. $(NH_4)_2S$. *Ammoniumsulfid, Einfach-Schwefelammonium.* — I. *Darstellung.* a) *Der kristallisierten Verbindung.* — Man läßt in einer auf -18^0 abgekühlten Röhre 1 Vol. H_2S mit etwas mehr als 2 Vol. NH_3 zusammentreten. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* **68**, (1838) 438; **70**, (1839) 261; *Berzelius' J. B.* **20**, [2] 137). Eine Mischung von 2 Vol. NH_3 und 1 Vol. H_2S gibt bei gewöhnlicher Temp. NH_4SH, und 1 Vol. NH_3 bleibt frei. BINEAU; ENGEL u. MOITESSIER (*Compt. rend.* **88**, (1879) 1201; *J. B.* **1879**, 130). Vgl. S. 625. — Läßt man trockenes NH_3 in beträchtlichem Ueberschuß mit trockenem H_2S in einer auf -18^0 abgekühlten Flasche (Versuchsanordnung s. S. 626) zusammentreten, so erhält man nicht nur $(NH_4)_2S$, sondern neben glimmerartigen Kristallen von $(NH_4)_2S$ noch eine weiße porzellanähnliche Masse, bestehend aus NH_4SH, und farnkrautähnliche Kristalle, die wahrscheinlich

eine der Verbb. $(NH_4)_2S,xNH_4SH$ (vgl. S. 631) darstellen. Beim Herausnehmen aus der Kältemischung zersetzen sich die glimmerartigen Kristalle unter heftiger NH_3-Entw.; fügt man vor dem Herausnehmen rasch Eiswasser hinzu, so lösen sich zunächst nur die glimmerartigen Kristalle, während die porzellanähnliche Masse von NH_4SH sehr langsam in Lösung geht. Die Lsg. enthält, wenn man sie rasch von dem ungelösten NH_4SH abgießt, NH_4 und S nahezu in dem von $(NH_4)_2S$ geforderten Verhältnis (gef.: $NH_4 = 14.70\,\%$, $S = 16.50\,\%$; ber.: $S = 13.67\,\%$). Bei Anwendung eines großen Ueberschusses an NH_3 bildet sich ein Oel von der Zus. $(NH_4)_2S,2NH_3$ (vgl. S. 630). Bloxam (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 277; *C.-B.* **1895**, 1, 946; *Chem. N.* 68, (1893) 97; *C.-B.* **1893**, 2, 642). — Troost (*Compt. rend.* 88, (1879) 1267; *J. B.* **1879**, 210) beschreibt drei verschiedene Verbb. von H_2S mit überschüssigem NH_3, deren Eigenschaften und Dissoziationstensionen nicht näher bestimmt werden konnten: Die eine Verb. wird beim Abkühlen des Gasgemisches auf 0° in anscheinend orthorhombischen Kristallen erhalten, welche stark auf das polarisierte Licht einwirken und sich dadurch von dem bekannten NH_4SH unterscheiden; die zweite schmilzt bei —8° und ist geneigt, bei —25° im überschmolzenem Zustande zu verharren; die dritte kann selbst bei —55° noch nicht fest erhalten werden. — Vollkommen arsenfrei erhält man $(NH_4)_2S$ nur aus arsenfreien Ausgangsmaterialien. Habermann (*Z. angew. Chem.* **1897**, 201; *J. B.* **1897**, 418). — b) *Der wässrigen Lösung.* — Man teilt wss. NH_3-Lsg. in zwei gleiche Teile, sättigt den einen Teil mit H_2S und fügt den anderen hinzu. — Diese Methode ist für konzz. Lsgg. nicht anwendbar, da sich beim Sättigen einer konz. NH_3-Lsg. (D. = 0.880) mit H_2S nicht NH_4SH, sondern die Doppelverb. $(NH_4)_2S,2NH_4SH$ bildet (vgl. S. 631) und die Lsg. daher nach dem Zusammengießen beider Teile einen Ueberschuß an NH_3 enthalten würde. Auch wenn man NH_3 und S in dem gesättigten Teile bestimmt und dann die erforderliche Menge titrierter NH_3-Lsg. hinzufügt, ist es möglich, daß das bei der Sättigung von NH_3-Lsg. (D. = 0.880) mit H_2S entstehende Prod. $(NH_4)_2S,2NH_4SH$ nicht mit dem hinzugefügten NH_3 reagiert, und daß dann beide getrennt nebeneinander in Lsg. existieren. — Lsgg., deren Konz. größer ist als diejenige, welche der zunächst darzustellenden NH_4SH-Lsg. infolge der Existenzbedingungen von NH_4SH in wss. Lsg. (vgl. Tabelle, S. 626) entspricht, erhält man durch Einleiten der zur B. von $(NH_4)_2S$ gerade erforderlichen Menge H_2S in NH_3-Wasser. Der Neutralisationspunkt wird erkannt, indem man von Zeit zu Zeit Flüssigkeitsproben entnimmt und mit $CuSO_4$-Lsg prüft: In allen Fällen bildet sich CuS; enthält das Filtrat von CuS freie H_2SO_4, so ist in der zu neutralisierenden NH_3-Lsg. bereits NH_4SH vorhanden, nach: $2CuSO_4 + 2NH_4SH = 2CuS + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$; reagiert das Filtrat nicht sauer, gibt aber der mit $CuSO_4$ gebildete Nd. nach Behandlung mit NH_3-Lsg. beim Filtrieren ein blaues Filtrat, so ist der Neutralisationspunkt noch nicht erreicht, also noch NH_3 im Ueberschuß: $2CuSO_4 + (NH_4)_2S + 2NH_4OH = CuS + Cu(OH)_2 + 2(NH_4)_2SO_4$; das Ausbleiben der sauren Rk. und der B. eines blauen Filtrates nach Behandlung mit NH_3 zeigt die genaue Neutralisation an: $CuSO_4 + (NH_4)_2S = CuS + (NH_4)_2SO_4$. (Die Methode von Divers u. Shimidzu (*J. Chem. Soc.* 45, (1884) 275) mit $MnSO_4$ hat sich nicht bewährt. Bloxam (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 288). — Eine konz. wss. Lsg. wird durch Destillation von NH_4Cl mit einer heißen Auflösung von 2 T. Na_2S, bis etwa die Hälfte der Fl. übergegangen ist, erhalten. Donath (*Chem. Ztg.* **1891**, 1021; *J. B.* **1891**, 2392). — Die Rückstände des Leblanc-Soda-Prozesses werden mit NH_4Cl-Laugen aus dem Ammoniaksoda-Prozeß erhitzt, wobei sich $(NH_4)_2S$ bildet. Parnell u. Simpson (*D. R.-P.* 33255, (1885); *Ber.* 18, (1885) R. 687). Statt der Leblanc-Soda-Rückstände kann man auch CaS oder BaS anwenden. Parnell u. Simpson (*D. R.-P.* 43907 (1887); *Ber.* 21, (1888) R. 762). — Bei der Reinigung des Leuchtgases durch NH_3; die so gewonnene $(NH_4)_2S$-Lauge dient zur Darstellung von $(NH_4)_2SO_4$. Wallace u. Claus (*Engl. P.* Nr. 272 u. 2362 (1877); *Chem. Ind.* **1878**, 57, 236; *J. B.* **1878**, 1164).

II. *Eigenschaften.* — Farblose Kristalle von stark alkal. Rk. Verliert bei gewöhnlicher Temp. sogleich die Hälfte des Ammoniaks. Bineau. $(NH_4)_2S$ dissoziiert rasch bei Temperaturerhöhung und nimmt bereits bei 45° drei Volumina ein, nach $(NH_4)_2S = NH_3 + NH_3 + H_2S$. Engel u. Moitessier (*Compt. rend.* 88, (1879) 1201; *J. B.* **1879**, 130). Dies ist eine Bestätigung der Beobachtungen von Horstmann (*Ann. Suppl.* 6, (1868) 74; *Zeitschr. Chem.* **1868**, 463); Marignac (*N. Arch. phys. nat.* 32, (1868) 236; *Bull.*

soc. chim. [2] **11**, (1869) 141; *J. B.* **1868**, 184), nach welchem ein beliebig zusammengesetztes Gemisch von H_2S und NH_3 bei Temperaturen oberhalb 57° keine Verdichtung zeigt, und von SALET (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1080; *J. B.* **1878**, 122), der zur Bestimmung der D.D. auf 1 Vol. H_2S zunächst 1 Vol. NH_3 und hierauf ein zweites Vol. NH_3 bei 80° einwirken ließ und in keinem Falle eine Kontraktion beobachtete. Demgegenüber hatten DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **56**, (1863) 891; *J. B.* **1863**, 17) die D.D. bei 99.5° zu 1.26 gefunden, entsprechend einer Verdichtung auf 2 Vol. (ber. 1.176). Ist eine der Komponenten im Ueberschuß vorhanden, so ist die Dampftension, besonders bei höherer Temperatur, kleiner als die Summe der Tension von $(NH_4)_2S$ und der des freien Gases. ISAMBERT (*Compt. rend.* **92**, (1881) 919; *C.-B.* **1881**, 436).

Bildungswärme: N_2,H_8,S (fest), aq = $(NH_4)_2S$ (gelöst) ... + 56.8 Kal. Unter Hinzufügung einer der Lösungswärme der Polysulfide verwandten Lösungswärme von —8.0 Kal. ergibt sich daraus die Bildungswärme des festen Körpers: N_2,H_8,S (fest) = $(NH_4)_2S$ (fest) ... + 64.8 Kal. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **100**, (1885) 246). — *Neutralisationswärme*: $2NH_3$ (gelöst) + H_2S (gelöst) ... + 6.2 Kal., BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **4**, (1875) 187).

$(NH_3)_2S$ löst sich in flüssigem NH_3. FRANKLIN (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 824; *C.-B.* **1899**, 1, 330). Ueber Verbb. von $(NH_4)_2S$ mit NH_3 vgl. unten; von $(NH_4)_2S$ mit NH_4SH vgl. S. 631.

Die wäßrige Lösung ist eine farblose, alkalische, nach H_2S und NH_3 riechende Flüssigkeit. Nach BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 290) ist eine der Formel $(NH_4)_2S$ entsprechende Lsg. als ein Gemisch von der Zus. $(NH_4)_2S,2NH_4SH + 2NH_4OH$ anzusehen, indem das beim Einleiten von H_2S in NH_3-Lsg. zunächst gebildete $(NH_4)_2S$ zerfällt in NH_4SH und NH_4OH, und das gebildete NH_4SH mit mehr $(NH_4)_2S$ Verbb. von der allgemeinen Formel $(NH_4)_2S,xNH_4SH$ (vgl. S. 631) eingeht, wobei x mit der Verd. der Lsg. wächst (vgl. Tabelle, S. 626). Diese Annahme wird bestätigt durch das Verhalten gegen $CuSO_4$ (vgl. S. 629), durch die Tatsache, daß sich beim Abkühlen der konz. Lsg. selbst auf —40° keine Kristalle von $(NH_4)_2S$ bilden infolge der lösenden Kraft des freien NH_3, und durch die geringe Neigung der Lsgg., Schwefel aufzulösen (vgl. S. 632). — Sie zersetzt sich rasch an der Luft. Vgl. S. 414. — Die konz. Lsg. wirkt entgegen der Annahme von PRIWOZNIK (*Ann.* **164**, (1872) 46) auf Cu unter Entw. von H und B. von rhombischem Cu_2S ein; gleichzeitig gehen nicht unbedeutende Mengen Cu in Lsg. CuO reagiert ähnlich, nach: $2CuO + 2(NH_4)_2S = Cu_2S + 4NH_3 + 2H_2O + S$; gleichzeitig bildet sich etwas CuS. — Wird von pulverförmigem Ag nicht angegriffen. HEUMANN (*Ber.* **6**, (1873) 748). — Schwärzt Palladochloridpapier. SCHNEIDER (*Z. analyt. Chem.* **22**, (1883) 81). — Für Anwendung in der Analyse wichtig. — Aus der Lsg. der pyrophosphorsauren Metallalkalidoppelsalze werden durch $(NH_4)_2S$ Zn, Co, Ni, Fe'', Fe''' als Metallsulfide gefällt, in Lösung bleiben Mn'', Mn''', U, Cr, Al. BUCHNER (*Arch. Pharm.* [3] **21**, (1883) 115; *Ber.* **16**, (1883) 1359). — Ersatz in der qualitativen Analyse durch Ammoniumthioacetat und Ammoniumferricyanid vgl. TARUGI (*L'Orosi* **18**, (1895) 227; *C.-B.* **1895**, 1, 358; **1895**, 2, 802); durch $CO(SNH_4)_2$ vgl. VOGTHERR (*Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **8**, 228); SIEMSSEN (*Pharm. Ztg.* **47**, (1902) 492; *C.-B.* **1902**, 2, 299).

C. *Verbindungen von Ammoniumsulfid mit Ammoniak.* a) $(NH_4)_2S,2NH_3$. — Entsteht beim Einleiten von H_2S und einem **großen** Ueberschuß von NH_3 (vgl. bei $(NH_4)_2S$, S. 629) in eine auf —18° abgekühlte Flasche. Versuchsanordnung wie bei NH_4SH (vgl. S. 626) und $(NH_4)_2S$, aber unter Hinzufügung von zwei U-Röhren an dem Rohr, durch welches die Gase aus der Flasche entweichen. Auch hier wurden in der Flasche glimmerartige Kristalle von $(NH_4)_2S$ und eine porzellanähnliche Masse von NH_4SH erhalten, aber nicht die farnkrautähnlichen Kristalle (vgl. bei $(NH_4)_2S$, S. 628). — $(NH_4)_2S, 2NH_3$ setzt sich in den gleichfalls bei —18° gehaltenen U-Röhren ab (vornehmlich in der ersten). Hat sich offenbar beim Ueberstreichen von überschüssigem NH_3 über die in der Flasche abgesetzten Kristalle von $(NH_4)_2S$ gebildet und dann in der U-Röhre kondensiert. — Gelbliches, schweres Oel; flüchtiger als $(NH_4)_2S$. Zeigt hohes Brechungsvermögen, ähnlich wie CS_2. — Nimmt man die U-Röhre

aus der Kältemischung, so beginnt das Oel zu kochen, entwickelt Ströme von NH_3 und hinterläßt einen weißen, kristallinischen Rückstand, der sich weiter unter NH_3-Entw. zersetzt; das Endprod. scheint aus NH_4SH zu bestehen. — Gibt man zu dem Oel vor der Entfernung aus der Kältemischung Eiswasser, so bildet sich unter geringer NH_3-Entw. eine strohgelbe Flüssigkeit. Diese ergab folgende Zus.: NH_4 = 3.56 %, 3.52 %; S = 1.67 %; $(NH_4)_2S,2NH_3$ erfordert für das gefundene NH_4 1.60 % S. Die Differenz erklärt sich aus dem NH_3-Verlust beim Lösen des Oels in Wasser usw. Bloxam (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 293).

b) $(NH_4)_2S,4NH_3$. — Bringt man in sehr konz., auf 0° abgekühlte NH_3-Lsg. fein gepulverte Kristalle von NH_4SH oder besser eine möglichst konz. Lsg. von NH_4SH, so scheiden sich in einigen Stunden durchscheinende Kristalle von $(NH_4)_2S,4NH_3$ (d. h. von einem sehr basischen Ammoniumsulfhydrat = $H_2S(NH_3)_6$) aus. Maumené (*Compt. rend.* **89**, (1879) 506; *J. B.* **1879**, 210). Daselbst s. a. über Maumené's Theorie der NH_3—H_2S-Verbb.

D. *Verbindungen von $(NH_4)_2S$ mit NH_4SH.* — Leitet man NH_3 und H_2S in eine mit Eis umgebene Flasche, so daß NH_3 im Ueberschuß vorhanden ist (vgl. S. 628), so entstehen Verbb. von der allgemeinen Zus. $(NH_4)_2S,xNH_4SH$, die teilweise farblose Nadeln und Tafeln bilden, zum größten Teil aber sich an den Gefäßwandungen als weiße, porzellanähnliche Masse absetzen. Verbb. von demselben Typus entstehen beim Sättigen einer konz. NH_3-Lsg. (D. = 0.880) mit H_2S. — Beim Einleiten von gewaschenem H_2S in eine gesättigte Lsg. von trockenem NH_3 in absol. A. bei 0° scheiden sich breite, weiße, glimmerartige Kristallblättchen aus, die nach dem Trennen von der Mutterlauge und Abpressen zwischen Filtrierpapier einen unerträglichen Geruch haben. Dieselben sind, ebenso wie die in wss. Lsg. erhaltenen Körper, Verbb. von der allgemeinen Formel $(NH_4)_2S,xNH_4SH$, deren Zus. von der Konz. der Lsg. abhängt. Diese Kristalle enthalten stets Alkohol. Bloxam (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 284).

a) $(NH_4)_2S,2NH_4SH$. — Durch Abkühlen einer bei gewöhnlicher Temp. mit H_2S gesättigten NH_3-Lsg. (D. = 0.88) in Kältemischung erhält man blattartige Kristalle von der Zus. $(NH_4)_2S,2NH_4SH$. — Bloxam fand 30.08 % S, 22.62 % NH_4; ber. für NH_4SH: 40.21 % S; die Kristalle enthalten also 3/4 des für die Formel NH_4SH erforderlichen Betrages an S. Eine gesättigte wss. Lsg. enthält 52.7 % dieser Verb. — Demnach ist das beim Sättigen konzentrierter NH_3-Lsg. (D. = 0.880) mit H_2S bei gewöhnlicher Temp. entstehende Prod. nicht NH_4SH, sondern $(NH_4)_2S,2NH_4SH$ (vgl. S. 626). Bloxam.

b) $(NH_4)_2S,12NH_4SH$. — Eine auf 0° abgekühlte Lösung von $(NH_4)_2S,2NH_4SH$ oder eine bei Lufttemp. mit H_2S gesättigte, dann auf 0° abgekühlte NH_3-Lsg. (D. = 0.88) absorbiert H_2S und scheidet farnkrautartige Kristalle von $(NH_4)_2S,12NH_4SH$ ab. — Die Mutterlauge ergab: S = 27.01 und 27.53 %; NH_4 = 17.73 und 17.75 %, entsprechend der Formel $(NH_4)_2S,6NH_4SH$, für welche auf 17.74 % NH_4 27.60 % S kommen würden. Eine Lsg. der Kristalle ergab: S = 23.11 und 23.16 %; NH_4 = 14.03 und 14.00 %, entsprechend der Formel $(NH_4)_2S,12NH_4SH$, für welche auf 14.0 % NH_4 23.12 % S erforderlich sein würden. Bloxam.

c) $(NH_4)_2S,18NH_4SH,4H_2O$. — Beim Einleiten von gewaschenem H_2S in NH_3-Lsg. (D. = 0.880) bei 0° bilden sich zunächst an der Oberfläche der Fl. weiße kristallinische Blätter, die ein ähnliches Aussehen wie $KClO_3$ haben. Man unterhält den Gasstrom, bis keine Ausscheidung von Kristallen mehr bemerkt wird. — Die Mutterlauge hat die Zus. $(NH_4)_2S,6NH_4SH$. — Die Kristalle vertragen Abpressen zwischen Filtrierpapier und sind dann hart und bröcklig anzufühlen (wesentlicher Unterschied von $(NH_4)_2S,12NH_4SH$).

	Ber. für $(NH_4)_2S,18NH_4SH,4H_2O$	Bloxam. Gef.
NH_4	34.02	34.13 und 34.05.
S	57.47	57.47

d) $(NH_4)_2S,24NH_4SH$. — Bildet sich als Endprod. bei abwechselnder Behandlung der Mutterlaugen von $(NH_4)_2S_5$ und $(NH_4)_2S_4$ (vgl. S. 636 und S. 634) mit NH_3 und H_2S. Vgl. bei $(NH_4)_2S_3$, S. 634.

Gef.: NH_4 = 33.81 und 33.79 %; S = 56.68 und 56.73 %; annähernd der Formel $(NH_4)_2S,24NH_4SH$ entsprechend. Die den Kristallen nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier noch anhaftende, geringe Menge Polysulfid-Mutterlauge verhindert eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 304).

e) Die *„flüchtige Schwefelleber, Spiritus sulphuratus Beguini, Liquor fumans Boylii“* scheint ein wss. Gemisch von NH_4SH und Ammoniumpolysulfiden zu sein. Manerhält sie durch Destillation von 1 T. S mit 2 T. NH_4Cl und 2 bis 3 T. Kalk, und zwar, selbst wenn alle Ingredienzien trocken sind, als Flüssigkeit. Nach GAY-LUSSAC geht zuerst freies NH_3 über, es folgen Kristalle von NH_4SH, die dann schmelzen. Der Rückstand enthält $CaCl_2$, CaS und $CaSO_4$; Stickstoff wird nicht entwickelt. Auch mit $(NH_4)_3PO_4$ oder $(NH_4)_2SO_4$ statt des NH_4Cl erhält man den Liquor. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **40**, (1829) 302; *Pogg. Ann.* **15**, (1829) 538); VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* **6**, (1817) 42). — Das Destillat ist dunkelgelb, an der Luft und in Sauerstoff, nicht in Wasserstoff oder Stickstoff rauchend; es vermag noch mehr S zu lösen und verwandelt sich dadurch in eine ölige, nicht mehr rauchende Fl., aus welcher W. einen Teil des S fällt.

E. *Ammoniumpolysulfide.* a) *Allgemeines.* — Eine wss. Lsg. von Ammoniumpolysulfiden wird erhalten durch Behandlung einer $(NH_4)_2S$-Lsg. mit S, z. B. nach HOFMANN u. HÖCHTLEN (*Ber.* **37**, (1904) 245; *C.-B.* **1904**, 1, 635) durch Sättigen einer 25 % igen $(NH_4)_2S$-Lsg. mit Schwefelblumen bei ca. 30°. — Die Bildung der Ammoniumpolysulfide vollzieht sich nicht in der einfachen Weise, daß $(NH_4)_2S$ beim Behandeln seiner wss. Lsg. mit den entsprechenden Mengen S diesen addiert, wie es für die B. von $(NH_4)_2S_2$ (vgl. S. 633) bisher angenommen wurde, nach: $(NH_4)_2S + S = (NH_4)_2S_2$. Vielmehr erhielt BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 295—309) bei Versuchen zur Darst. von Ammoniumpolysulfiden durch Einw. der berechneten Mengen S in geschlossenen Röhren auf eine der Zus. $(NH_4)_2S$ entsprechende Lsg. (erhalten durch Einleiten der berechneten Menge H_2S in konz. NH_3-Lsg. (D. = 0.880) bei 0°; vgl. S. 629) folgende Resultate*):

Versuch zur Darst. von:	Angewandte Mengen		Ungelöster Schwefelrückstand	Gebildetes Produkt
	$(NH_4)_2S$-Lsg. (ccm)	Schwefel (g)		
$(NH_4)_2S_5$	15	11.22	Große Menge.	Feste Kristallmasse, mit S gemischt.
$(NH_4)_2S_4$	15	8.42	Kein Rückstand, aber S löst sich schwierig.	Feste Kristallmasse von der Zus. $(NH_4)_4S_9,3^1/_2H_2O$.
$(NH_4)_2S_3$	15	5.61	Keiner.	Kristalle von $(NH_4)_2S_5,H_2O$; die Mutterlauge enthält niedere Sulfide.
$(NH_4)_2S_2$	15	2.8	Keiner.	Kristalle von $(NH_4)_4S_7,4H_2O$.

*) Nähere Versuchsbedingungen usw. vgl. unten bei den einzelnen hierbei gebildeten Verbb., sowie bei denen, deren Darst. nach dieser Methode versucht wurde.

Die niederen Ammoniumpolysulfide können also auf diese Weise n i c h t gewonnen werden; anderseits kann nicht mehr S aufgenommen werden, als dem Verhältnis $(NH_4)_2S$: 3S und der hierbei stattfindenden B. von Tetraammoniumenneasulfid $(NH_4)_4S_9$ entspricht. Stets ist die Einw. des S von H_2S-Entw. begleitet. Auch wenn man eine mäßig konz. $(NH_4)_2S$-Lsg. mit überschüssigem S in einem offenen Gefäße erwärmt, bis kein S mehr gelöst wird, so erhält man $(NH_4)_4S_9$ (vgl. a. S. 633 und S. 635). Die Nichtbildung der einfachen Polysulfide bei Behandlung sogenannter Ammoniumsulfidlsg. mit S führt BLOXAM auf die Zus. dieser Lsg. zurück, welche nicht der Formel $(NH_4)_2S$, sondern $(NH_4)_2S,2NH_4SH + 2NH_4OH$ entspricht (vgl. S. 630). — Versuche, die einfachen Ammoniumpolysulfide durch Einw. von S auf $(NH_4)_2S$ im Moment seiner B. zu erhalten, führten gleichfalls zur B. von $(NH_4)_4S_9$. H_2S wurde in NH_3-Lsg., deren Konz. der vorher angewandten Lsg. von $(NH_4)_2S,2NH_4SH$

$+ 2NH_4OH$ entspricht, bei Ggw. von S eingeleitet. Die erhaltene Lsg. von $(NH_4)_4S_9$ war frei von NH_4SH und NH_4OH (geprüft mit $CuSO_4$, vgl. S. 629); sie enthielt auch keine Oxydationsprod. des Schwefels. — Eine Lsg. von der Zus. $(NH_4)_2S,2NH_4SH,2NH_4OH$ löst S in der Kälte unter H_2S-Entw. und scheidet, wenn man sie nach dem Sättigen mit S schüttelt, Kristalle von Tetraammoniumheptasulfid $(NH_4)_4S_7$ (vgl. S. 634) aus.

Welche Methode zur direkten Darst. der Ammoniumpolysulfide auch angewendet wird, stets werden Polysulfide mit $4NH_4$-Gruppen erhalten, und zwar in folgenden Phasen:

Behandelt man eine Lsg. von der Zus. $(NH_4)_2S,2NH_4SH + 2NH_4OH$ (vgl. oben) mit S, so verliert die Verb. $(NH_4)_2S,2NH_4SH$ Schwefelwasserstoff und nimmt je nach den Versuchsbedingungen fünf oder sieben At. S auf, nach: $(NH_4)_2S,2NH_4SH + S_5 = (NH_4)_4S_2.S_5 + H_2S$; $(NH_4)_2S,2NH_4SH + S_7 = (NH_4)_4S_2.S_7 + H_2S$. Besäße die sogenannte Ammoniumsulfidlsg. tatsächlich die Zus. $(NH_4)_2S$, so würde sich die stets beobachtete H_2S-Entw. (vgl. oben) nicht erklären lassen. — Auch die rote Lsg. von der Zus. $(NH_4)_2S,2NH_4SH$, welche durch Sättigen einer konz. NH_3-Lsg. (D. = 0.880) mit H_2S bei gewöhnlicher Temp. erhalten wird (vgl. S. 626 u. 631), vermag nicht mehr S aufzunehmen, als zur B. von $(NH_4)_4S_9$ erforderlich ist. Alle *einfachen Polysulfide* sind offenbar sekundäre Prodd., welche durch Zers. von $(NH_4)_4S_9$ unter verschiedenen Bedingungen der Konz., Temp. usw. entstehen. So geben die ursprünglich gesättigten roten Lsgg. von $(NH_4)_4S_9$ bei entsprechenden Konzz. $(NH_4)_2S_5$, $(NH_4)_2S_7$ und $(NH_4)_2S_9$ (vgl. bei den einzelnen Verbb.). Aber in allen Fällen besitzt die Mutterlauge nach Absaugen von den Kristallen einen geringeren Schwefelgehalt, als der Formel $(NH_4)_4S_9$ entspricht. Auch durch abwechselnde Behandlung der Lsg. von $(NH_4)_4S_9$ mit NH_3 und H_2S und durch Modifizierung der FRITZE'schen Darstellungsmethode von $(NH_4)_2S_4$ (vgl. S. 634) kann $(NH_4)_4S_9$ in $(NH_4)_2S_5$ und $(NH_4)_2S_4$ zerlegt werden. Vgl. auch unter $(NH_4)_4S_9$, S. 635.

Verhalten wässriger Ammoniumpolysulfidlösung gegen Metalle und Metalloxyde. — Gibt an Cu den Ueberschuß an S ab unter Bildung von CuS und nach längerer Zeit von Cu_2S (aus CuS + Cu) und geht in farblose $(NH_4)_2S$-Lsg. über. PRIWOZNIK (*Ann.* **164**, (1872) 46; *J. B.* **1872**, 231; *Ann.* **171**, (1874) 110). Nach MERZ u. WEITH (*Zschr. Chem.* **1869**, 244) dagegen findet H-Entw. statt und B. von rhombischem, $(NH_4)_2S$-haltigem Cu_2S. Die Entwicklung von H wird von HEUMANN (*Ber.* **6**, (1873) 748; *J. B.* **1873**, 245) bestätigt. Zuerst entsteht CuS, dann rhombisches Cu_2S (aus Cu + $(NH_4)_2S$), das stets etwas CuS enthält; wird Cu in die Ammoniumpolysulfidlösung eingetragen, so bildet sich zuerst ein roter Körper: $Cu_2(NH_4)S_7$. — Ag gibt dicke Krusten von Ag_2S; Sn bildet in Ammoniumpolysulfidlösung lösliche Schwefelverbindungen; Ni verhält sich ähnlich wie Sn, gibt der gelben Lsg. eine schwarze Färbung; Fe überzieht sich sehr langsam mit dünner, schwarzer FeS-Schicht. PRIWOZNIK; vgl. a. MERZ u. WEITH.

Oxydiertes Cu, ebenso fein verteiltes CuO nimmt Rotfärbung an infolge B. von $Cu_2(NH_4)_2S_7$ (vgl. PELTZER, *Ann.* **128**, (1863) 180); PbO und PbO_2 geben kristallinisches PbS; FeO erleidet keine wahrnehmbare Veränderung; CdO liefert sehr langsam, beim Erhitzen schneller CdS; ebenso geben MnO (erst beim Erwärmen) und $Mn(OH)_4$ (im trockenen Zustande) fleischrotes MnS. PRIWOZNIK (*Ber.* **6**, (1873) 1293). — Ueber die aus Ammoniumpolysulfidlösung und Metallsalzen erhaltenen Metallammoniumpolysulfide vgl. bei $(NH_4)_2S_3$, S. 634, $(NH_4)_2S_4$, S. 635, und $(NH_4)_2S_5$, S. 637.

b) $(NH_4)_2S_2$. *Ammoniumbisulfid*; *Zweifach-Schwefelammonium.* — Die Angabe, daß eine wss. Lsg. von $(NH_4)_2S_2$ durch Auflösen von S in wss. $(NH_4)_2S$-Lsg. in dem Verhältnis $(NH_4)_2S$: S erhalten wird (*Watt's Dictionary*, *Morley and Muir*, **1**, 204), ist nicht richtig; vielmehr entsteht unter diesen Bedingungen Tetraammoniumheptasulfid, $(NH_4)_4S_7$, $4H_2O$ (vgl. dieses, S. 634; ferner auch S. 632). BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 305). — Bei der Prüfung einer zweiten, am gleichen Orte angegebenen Darstellungsmethode — Leiten von Schwefel- und NH_4Cl-Dämpfen durch eine heiße Porzellanröhre und dann in ein gutgekühltes Gefäß — erhielt BLOXAM ein lediglich aus NH_4Cl und S bestehendes Prod. —

$(NH_4)_2S_2$ existiert nicht, weder in Kristallen, noch in Lsg. BLOXAM. — Die Bildungswärme des hypothetischen Bisulfides berechnete DE FORCRAND (*Compt. rend.* **100**, (1885) 246) zu: N_2,H_8,S_2(fest) = $(NH_4)_2S_2$(fest) . . . + 66.2 Kal.

c) $(NH_4)_2S_3$. *Ammoniumtrisulfid*; *Dreifach-Schwefelammonium.* — Man bringt reine, frisch dargestellte Kristalle von $(NH_4)_2S_5$ (vgl. S. 636) schnell in eine weithalsige Stöpselflasche und fügt kaltes, vorher frisch ausgekochtes W. hinzu, bis ein weiterer kleiner Zusatz von W. keine Schwefelfällung mehr hervorruft. Die so erhaltene klare, leuchtend goldgelbe Fl. stellt eine Lsg. von $(NH_4)_2S_3$ dar. Gef.: NH_4 = 0.69; 0.68; 0.68 %; S (total) = 2.05 %; S (als Polysulfid) = 1.37 %. Aus der Differenz der beiden S-Werte ergibt sich: S (als $(NH_4)_2S$) = 0.68 %, entsprechend dem von der Formel $(NH_4)_2S_3$ verlangten Verhältnis von S (als Polysulfid): S (als $(NH_4)_2S$) wie 2 : 1. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 303).

Schon FRITZSCHE (*J. prakt. Chem.* **24**, (1841) 460) gibt an, daß die zitronengelbe Lsg., welche beim Behandeln von $(NH_4)_2S_5$ mit W. entsteht, eine Verb. mit weniger S enthält. — FRITZSCHE's Versuche (*J. prakt. Chem.* **32**, (1844) 313), $(NH_4)_2S_3$ durch fortgesetzte Einw. von NH_3 und H_2S auf die Mutterlauge des von ihm als $(NH_4)_2S_4$ angesprochenen Prod. (vgl. unten) darzustellen, schlugen fehl, obwohl er einige farblose Kristalle in breiten Plättchen erhielt, die er für NH_4SH hielt. Nach BLOXAM besteht das durch abwechselnde Behandlung der Mutterlaugen von $(NH_4)_2S_5$ und $(NH_4)_2S_4$ mit NH_3 und H_2S erhaltene Endprod. aus $(NH_4)_2S,24NH_4SH$ (vgl. dieses, S. 632). — Bei Versuchen, $(NH_4)_2S_3$ durch Einw. der berechneten Menge S auf sogenannte $(NH_4)_2S$-Lsg. (vgl. S. 629) in geschlossenen Röhren zu erhalten, entstanden Kristalle von $(NH_4)_2S_5,H_2O$ (vgl. dieses, S. 637; ferner S. 632). BLOXAM.

Durch Eintragen von 10 %iger wss. $AuCl_3$-Lsg. in Ammoniumpolysulfidlösung (bereitet durch Sättigen einer 25 %igen Lsg. von $(NH_4)_2S$ mit Schwefelblumen bei ca. 30°) unter fortwährendem Umschütteln erhielten HOFMANN u. HÖCHTLEN (*Ber.* **37**, (1904) 245) Kristalle von der Zusammensetzung AuS_3NH_4, worin das Gold wahrscheinlich einwertig auftritt und als Auroatom eine dreifache Schwefelkette hält, die ihrerseits noch die Ammoniumgruppe bindet, so daß ein Auroammoniumtrisulfid vorzuliegen scheint.

d) $(NH_4)_4S_7,4H_2O$. *Tetraammoniumheptasulfid.* — Erhalten bei dem Versuch, $(NH_4)_2S_2$ durch Einw. der berechneten Menge S auf sogenannte $(NH_4)_2S$-Lsg. in geschlossenen Röhren zu erhalten (vgl. bei $(NH_4)_2S_2$, S. 633; ferner Tabelle, S. 632). Behandelt man 15 ccm sogenannter $(NH_4)_2S$-Lsg. (s. S. 630 u. S. 632) mit 2.8 g S, so wird dieser in der Kälte beinahe vollständig gelöst; beim mäßigen Erwärmen erhält man eine klare, rötlich gelbe Lsg. Beim Abkühlen in Kältemischung scheiden sich Kristallbüschel von kleinen gelben Nadeln aus. Die Röhren zeigten beim Oeffnen keinen Druck.

Die von der Mutterlauge befreiten und rasch zwischen Filtrierpapier getrockneten Kristalle geben mit W. eine klare gelbe Lsg., die sich längere Zeit ohne Schwefelabscheidung hält. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 298).

	Ber. für $(NH_4)_4S_7,4H_2O$	BLOXAM. Gef.
NH_4	19.56	19.68
S	60.88	61.05
H_2O	19.56	19.27 (aus der Differenz).

e) $(NH_4)_2S_4$. *Ammoniumtetrasulfid; Vierfach-Schwefelammonium.* α) *Wasserfrei.* — Scheidet sich als kristallinische M. aus, wenn man in die beim Auskristallisieren von $(NH_4)_2S_5$ (vgl. S. 636) zurückbleibende und abgekühlte Mutterlauge abwechselnd NH_3 und H_2S leitet. Aus dem schwefelgelben Kristallbrei werden durch Erwärmen und langsames Erkalten lange, rein schwefelgelbe (zitronengelbe, SABATIER) Kristalle erhalten. FRITZSCHE (*J. prakt. Chem.* **32**, (1844) 313; *Berzel. J. B.* **25**, 141); SABATIER (*Compt. rend.* **91**, (1880) 52; *Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 73; *J. B.* **1880**, 110; **1881**, 1125). — Die so erhaltenen Kristalle sind nicht reines Tetrasulfid, sondern enthalten $(NH_4)_2S,xNH_4SH$. — Aus FRITZSCHE's Methode geht hervor, daß derselbe in der Mutterlauge von $(NH_4)_2S_5$ noch das Vorhandensein von $(NH_4)_2S_5$ annimmt (vgl. unter β) und die B. von $(NH_4)_2S_4$ auf eine durch die Einw. von NH_3 und H_2S hervorgerufene Reduktion zurückführt. Dies ist nicht der Fall; löst man $(NH_4)_2S_5$-Kristalle in konz. NH_3 und behandelt mit H_2S, so erhält man Pentasulfid und $(NH_4)_2S,xNH_4SH$. —

Durch Einw. der berechneten Menge S auf sogenannte $(NH_4)_2S$-Lsg. (vgl. S. 630) in geschlossenen Röhren erhält man nicht $(NH_4)_2S_4$, sondern Kristalle von $(NH_4)_4S_9,3^1/_2H_2O$ (vgl. dieses, S. 636; ferner S. 632). BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 301).

Die Kristalle bewahren in der Fl. oder in NH_4SH-haltiger Luft ihre Durchsichtigkeit, werden an freier Luft trübe und zersetzen sich in der Wärme noch vor dem Schmelzen in NH_4SH und S. — Ll. in W., eine konz. Lsg. kann ohne Zers. erhalten werden, wenn man gut ausgekochtes W. zur Lsg. verwendet. FRITZSCHE. Die klare Löslichkeit beruht nach BLOXAM auf der Verunreinigung durch $(NH_4)_2S,xNH_4SH$, welches die Fällung von S in konz. Lsg. verhindert, in verd. Lsg. verzögert. — Die verd. wss. Lsg. setzt allmählich weißen S ab, FRITZSCHE; SABATIER; HCl fällt daraus unter Entw. von H_2S $^3/_4$ des gesamten Schwefels. — Ll. in Alkohol. FRITZSCHE.

Ein kristallisiertes Cuproammoniumtetrasulfid, $CuNH_4S_4$, haben HOFMANN u. HÖCHTLEN (*Ber.* **36**, (1903) 3090) durch Einw. von gelbem Ammoniumsulfid auf ammoniakalische Kupferlösung erhalten. — Gibt man zu einer absolutalkoholischen Ammoniumpolysulfidlösung allmählich eine Lsg. von $BiCl_3$ in absolutem Alkohol, so daß schließlich das Polysulfid im Ueberschuß bleibt, so erhält man bei ca. 5° glänzend schwarze Kristalle von der Zusammensetzung $(NH_4S_4)(NH_4S_2O_3)$:Bi-S.S-Bi:$(S_2O_3NH_4)(S_4NH_4)$. HOFMANN u. HÖCHTLEN (*Ber.* **37**, (1904) 245).

Thermochemisches. — Bildungswärme: N_2,H_8,S_4 (fest) = $(NH_4)_2S_4$ (fest) ... + 69.06 Kal., SABATIER; DE FORCRAND (*Compt. rend.* **100**, (1885) 246); H_2,H_8,S_4 (fest) = $(NH_4)_2S_4$ (gelöst) ... + 60.80 Kal., SABATIER; $2NH_3$ (Gas), H_2S (Gas),S_3(fest) = $(NH_4)_2S_4$ (fest) ... + 40.0 Kal.; SABATIER. — Lösungswärme für 1 Aequivalent $(NH_4)_2S_4$, gelöst in mindestens 150 T. W. bei 11.5° ... —8.2 Kal., SABATIER. Bei der Zersetzung durch ein Gemisch von Jod und HCl bei 12° werden für 1 Aeq. 3.30 Kal. frei. SABATIER.

	Ber.	Gef. FRITZSCHE.	Gef. SABATIER.
$2NH_3$	20.73	20.51	20.7
H_2S	20.73	20.22	20.2
3S	58.54	57.58	59.1
$(NH_4)_2S_4$	100.00	98.31	100.0

β) *Mit* $^1/_4$ *Mol.* H_2O. — Beim abwechselnden Behandeln der Mutterlaugen von $(NH_4)_2S_5$, welche aus $(NH_4)_4S_9$ bestehen (vgl. dagegen FRITZSCHE, unter α), mit NH_3 und H_2S wird praktisch das gesamte Polysulfid als gelbe, kristallinische Masse gefällt. Diese stellt ein Gemisch von $(NH_4)_4S_9$ und Verbb. von dem Typus $(NH_4)_2S,xNH_4SH$ dar. Beim Behandeln dieses Gemisches mit wenig W. bei 40 bis 50° löst sich $(NH_4)_4S_9$ ohne Ausscheidung von S infolge Anwesenheit der $(NH_4)_2S,xNH_4SH$-Verbb. (vgl. Löslichkeit der FRITZSCHE'schen Verb. unter α). Beim Abkühlen scheiden sich gelbe Nadeln aus, [($(NH_4)_2S_5,(NH_4)_2S,xNH_4SH$?)], welche nach dem Umkristallisieren reines, wasserfreies $(NH_4)_2S_5$ geben. Aus der Mutterlauge kristallisiert beim Abkühlen $(NH_4)_2S_4,^1/_4H_2O$ oder $4[(NH_4)_2S_4],H_2O$ aus, welches auf diesem Wege völlig rein erhalten wird. — In diesem reinen Zustande wird das Salz durch W. sofort unter Schwefelabscheidung zersetzt (vgl. unter α). BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 301).

	Ber. für $(NH_4)_2S_4,^1/_4H_2O$.	BLOXAM. Gef.	
NH_4	21.36	21.63	31.67
S (total)	75.96	76.00	76.10
S (als Polysulfid)	56.97	56.79	

f) $(NH_4)_4S_9$. *Tetraammoniumenneasulfid.* α) *Wasserfrei.* — Beim Abkühlen der Mutterlauge von $(NH_4)_2S_5$ (vgl. S. 636) in einer Kältemischung scheidet sich eine kristallinische M. ab, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit A. die Zus. $(NH_4)_2S_{4.5}$ oder $(NH_4)_4S_9$ zeigt. Beim mäßigen Erwärmen

erhält man eine Lsg. der Kristalle in ihrer eigenen Mutterlauge ohne Abscheidung von Schwefel. Die Lsg. hat die Zus.: NH_4 = 9.35, 9.32 %; S (total) = 37.15, 36.83 %; S (Polysulfid) = 28.67, 28.67 %. Das Verhältnis S : NH_4 ist = 3.98, entsprechend dem für $(NH_4)_4S_9$ berechneten Werte. [$(NH_4)_2S_5$ würde verlangen S : NH_4 = 4.44]. — Eine Lsg. von $(NH_4)_4S_9$ wird erhalten durch gleichzeitige Behandlung einer NH_3-Lsg. (500 ccm konz. NH_3 (D. = 0.880) + 150 ccm W.) mit H_2S und überschüssigem Schwefel. Die tiefrote Lsg. scheidet beim Stehen Kristalle von $(NH_4)_2S_5$ aus. Vgl. dieses, unten; ferner bei $(NH_4)_2S_9$, S. 639; allgemeine Bildung der $(NH_4)_4S_9$-Lsg. vgl. S. 633. Bloxam (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 296, 305, 308).

β) *Mit* $3^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Erhalten bei dem Versuch, $(NH_4)_2S_4$ durch Einw. der berechneten Menge S auf sogenannte $(NH_4)_2S$-Lsg. in einer geschlossenen Röhre darzustellen (vgl. bei $(NH_4)_2S_4$, S. 635; ferner Tabelle, S. 632). — Behandelt man 15 ccm sogenannte $(NH_4)_2S$-Lsg. (vgl. S. 630 u. S. 632) mit 8.42 g S, so löst sich der Schwefel schwierig, bei etwa 80° aber vollständig zu einer tiefroten, im reflektierten Licht schwarz erscheinenden Fl. Beim Abkühlen scheiden sich gelbe Nadeln aus, wobei sehr wenig Mutterlauge zurückbleibt. — Wird von W. unter Schwefelabscheidung zersetzt. — Tetraammoniumenneasulfid ist das höchste Prod., welches durch Einw. von S auf $(NH_4)_2S$-Lsg. erhalten werden kann. Bloxam (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 299).

	Ber. für $(NH_4)_4S_9,3^1/_2H_2O$	Bloxam. Gef.
NH_4	17.02	16.98
S	68.08	68.35
H_2O	14.90	(14.67)

g) $(NH_4)_2S_5$. *Ammoniumpentasulfid; fünffach-Schwefelammonium.* α) *Wasserfrei.* Früher *hydrothioniges Ammoniak.* — Man sättigt wss. NH_3 mit H_2S, bringt die Fl. mit Schwefelpulver zusammen, während NH_3 eingeleitet wird, sättigt das überschüssige NH_3 durch H_2S, behandelt wieder mit S und NH_3 und zuletzt nochmals mit H_2S, bis die kaltgehaltene Fl. endlich kristallinisch erstarrt. Man bringt durch Erwärmen auf 40 bis 50° in Lsg. und läßt bei Luftabschluß langsam erkalten. Fritzsche (*J. prakt. Chem.* **24**, (1841) 460; **32**, (1844) 313; *Berzelius' J. B.* **22**, 99; **25**, 141); Sabatier (*Compt. rend.* **91**, (1880) 52; *Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1880) 73; *J. B.* **1880**, 110; **1881**, 1125). — 200 ccm ca. 40 %iger sog. $(NH_4)_2S$-Lsg. (vgl. S. 630 u. S. 632) werden in einer Flasche mit 75 ccm W. verdünnt, mit mehr als der zur B. von $(NH_4)_2S_5$ erforderlichen Menge S versetzt und auf dem Wasserbad mäßig (nicht über 80°) erwärmt. Der S wird unter reichlicher H_2S-Entw. und Rotfärbung der Fl. lebhaft gelöst. Nach Beendigung der Rk. filtriert man von ungelöstem S ab in eine Flasche und läßt über Nacht stehen. Es scheiden sich $(NH_4)_2S_5$-Kristalle aus, deren Mutterlauge beim Abkühlen in einer Kältemischung Kristalle von $(NH_4)_4S_9$ (vgl. dieses, S. 635) absetzt. Aus diesen Mutterlaugen kann leicht reines $(NH_4)_2S_5$ erhalten werden (vgl. unter $(NH_4)_2S_4$, S. 635); überhaupt scheiden Lsgg. von $(NH_4)_4S_9$ beim Stehen Kristalle von $(NH_4)_2S_5$ aus. — Auch wenn man wss. NH_3 (D. = 0.880, verdünnt mit dem gleichen Vol. W.) mit überschüssigem, fein verteiltem S versetzt und mit H_2S behandelt, bis die Temp. der Lsg. fällt und H_2S nicht mehr absorbiert wird, löst sich der S rasch, und aus der tiefroten, filtrierten Fl. scheidet sich nach zwölf Stunden eine geringe Menge von $(NH_4)_2S_5$ in Kristallen aus; die Mutterlauge enthält wiederum $(NH_4)_4S_9$. — Eine Lsg. von der gleichen Zus. [$(NH_4)_4S_9$] wird erhalten, wenn man sogenannte $(NH_4)_2S$-Lsg. (vgl. S. 630) mit der auf $(NH_4)_2S_5$ berechneten Menge S im geschlossenen Rohr behandelt (vgl. Tabelle, S. 632). Der S löst sich zuerst rasch, dann langsamer, und während noch ein beträchtlicher Teil ungelöst ist, wird die Lsg. plötzlich fest unter B. einer aus kleinen, nadelförmigen Kristallen bestehenden Masse; beim Erhitzen auf 100° wird etwas mehr S gelöst; bei 120° im Luft-

bad war keine weitere Rk. zu bemerken, als daß der S schmolz; aus der tiefroten und beinahe undurchsichtigen Lsg. setzte sich beim Erkalten eine kristallinische, mit S gemischte Masse ab. Verdünntere Lsgg. lösen noch weniger S. Die erhaltenen Lsgg. bestehen auch in diesem Falle aus $(NH_4)_4S_9$. — Nach sämtlichen Methoden werden also Lsgg. von $(NH_4)_4S_9$ erhalten, und obgleich hieraus leicht Kristalle von $(NH_4)_2S_5$ gewonnen werden können, ist es unmöglich, eine wss. Lsg. von $(NH_4)_2S_5$ darzustellen. Bloxam (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 295, 297, 300). Vgl. auch S. 633. — Beim Versetzen einer konzentrierten, mit S gesättigten Lösung von $(NH_4)_2S$ mit dem gleichen Vol. 95 %igem Alkohol scheiden sich nach mehrstündigem Stehen Kristalle von $(NH_4)_2S_5$ ab. Byers (*Am. Chem. J.* 28, (1902) 490; *C.-B.* **1903**, 1, 311).

Pomeranzengelbe, lange schiefe rhombische Säulen, Fritzsche; lange, orange durchleuchtende Blätter, Sabatier; orangerote, prismatische Kristalle, Byers. — Geht beim Erwärmen unter Verdunsten von $(NH_4)_2S$ in $(NH_4)_2S_7$ über, so auch beim Aufbewahren an trockner Luft, nach: $3(NH_4)_2S_5 = 2(NH_4)_2S_7 + (NH_4)_2S$. Die von anhängender Mutterlauge feuchten Kristalle werden dabei rubinrot und nehmen an Umfang zu, während ihr Inneres hohl wird. — An feuchter, langsamer an völlig trockner Luft zersetzen sich die Kristalle allmählich unter Austritt von NH_4SH in ein gelbes Gemenge von Schwefelkristallen und $(NH_4)_2S_2O_3$. — Löst sich in W. unter Abscheidung von S, der anfangs zähe ist, dann kristallinisch wird; die gelbe wss. Lsg. enthält dann eine Verb. mit weniger S, Fritzsche; sie enthält $(NH_4)_2S_3$ (vgl. dieses, S. 634). Bloxam. — Löst sich in Alkohol anfangs vollständig, die Lsg. setzt selbst in verschlossenen Gefäßen unter gewissen Umständen Schwefel in Kristallen ab. Fritzsche.

Verschiedene Metallammoniumpentasulfide sind von Hofmann u. Höchtlen (*Ber.* **36**, (1903) 3090; **37**, (1904) 245) dargestellt worden, und zwar aus gelber Ammoniumpolysulfidlösung durch Einw. von H_2PtCl_6 das Platiniammoniumtripentasulfid $S_5Pt(S_5NH_4)_2,2H_2O$; durch Einw. von Iridiumtrichloridlösung $Ir(S_5NH_4)_3$; durch Einw. von Palladochlorid-Kaliumchlorid das Palladiumammonium-dipenta-mono-sulfid $PdS_{11}(NH_4)_2,{}^1/_2H_2O$. Vgl. bei den entsprechenden Metallen.

Thermochemisches. — Bildungswärme: N_2,H_8,S_5 (fest) = $(NH_4)_2S_5$ (fest) ... + 69.46 Kal., Sabatier; de Forcrand (*Compt. rend.* **100**, (1885) 246); $2NH_3$ (Gas),H_2S (Gas),S_4 (fest) = $(NH_4)_2S_5$ (fest) ... + 40.40 Kal., Sabatier. — Lösungswärme beim Lösen von 3.12 bis 10.65 g $(NH_4)_2S_5$ in 500 ccm Wasser bei 13° pro Aequivalent ... —8.4 Kal., Sabatier. — Wärmeentwicklung bei der Zersetzung durch ein Gemisch von Jod und HCl ... + 24.2 Kal., Sabatier.

	Ber. v. Sabatier.	Fritzsche.		Sabatier.
$2NH_3$	17.35	17.45	16.79	17
H_2S	17.35	15.80	16.43	16.5
4S	65.30	64.57	64.83	63
$(NH_4)_2S_5$	100.00	97.88	98.05	96.5

	Ber. für $(NH_4)_2S_5$	Bloxam. Gef.
NH_4	18.37	18.14; 18.11
S	81.63	81.28

β) Mit 1 Mol. H_2O. — Schüttelt man sog. $(NH_4)_2S$-Lsg. (vgl. S. 630) mit der zur B. von $(NH_4)_2S_2$ erforderlichen Menge S (vgl. Tabelle, S. 632) in der Kälte in einem verschlossenen Rohr, so löst sich ein Teil des S, und es kristallisiert $(NH_4)_4S_7,4H_2O$ (vgl. dieses, S. 634) aus. Beim Erwärmen auf 70 bis 80° entsteht eine orangerote Lsg., welche bei gewöhnlicher Temp. nach einiger Zeit aus feinen Nadeln bestehende Rosetten von $(NH_4)_2S_5,H_2O$ absetzt. — Wird von W. ebenso wie das wasserfreie Salz schnell unter S-Abscheidung zersetzt. Bloxam (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 298).

	Ber. für $(NH_4)_2S_5,H_2O$.	Bloxam. Gef.
NH_4	16.82	16.94
S	74.77	74.79
H_2O	8.41	(8.27)

h) $(NH_4)_2S_7$, nach SABATIER $(NH_4)_2S_8$. *Ammoniumheptasulfid* bzw. *-octosulfid; Siebenfach-* bzw. *Achtfach-Schwefelammonium.* α) *Wasserfrei.* Früher *unterhydrothioniges Ammoniak.* — Entsteht bei der freiwilligen Zers. von $(NH_4)_2S_5$. — Löst man die Kristalle von $(NH_4)_2S_5$ durch Erwärmen in ihrer Mutterlauge und läßt unter einer lufthaltenden Glocke erkalten, so entweichen Blasen von $(NH_4)_2S$ und es schießen rubinrote Kristalle von $(NH_4)_2S_7$ an; später bilden sich Kristalle von $(NH_4)_2S_5$. FRITZSCHE (*J. prakt. Chem.* **24**, (1841) 460; *Berzelius' J. B.* **22**, 99). — Nach dieser Methode konnte BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 306) $(NH_4)_2S_7$ nicht erhalten. Vielmehr schieden sich aus der durch Lösen von $(NH_4)_2S_5$-Kristallen in ihrer eigenen Mutterlauge erhaltenen Fl. bei beschränktem Luftzutritt Kristalle von Schwefel und $(NH_4)_2S_5$ aus. — Durch Digerieren von Schwefel mit der warmen oder kalten Mutterlauge von $(NH_4)_2S_5$ erhielt SABATIER (*Compt. rend.* **91**, (1880) 52; *Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 73; *J. B.* **1880**, 110; **1881**, 1125) die roten Kristalle, denen FRITZSCHE die Formel $(NH_4)_2S_7$, SABATIER aber die Formel $(NH_4)_2S_8$ erteilt.

Die Kristalle halten sich in ganz damit gefüllten Flaschen bei Abhaltung von Sonnenlicht und Wärme; auch an der Luft etwas besser als $(NH_4)_2S_5$. Beim Erwärmen werden sie lebhafter rot, entwickeln eine niedere Schwefelungsstufe von NH_3 oder vielleicht NH_4SH, während S zurückbleibt. Wasser zersetzt $(NH_4)_2S_7$ schwieriger und langsamer als $(NH_4)_2S_5$. Auch HCl wirkt nicht sehr schnell. FRITZSCHE.

Thermochemisches (bestimmt für $(NH_4)_2S_8$). — Bildungswärme: N_2,H_8,S_8 (fest) = $(NH_4)_2S_8$ (fest) ... + 69.66 Kal., SABATIER; DE FERCRAND (*Compt. rend.* **100**, (1885) 246); $2NH_3$ (Gas), H_2S (Gas), S_7 (fest) = $(NH_4)_2S_8$ (fest) ... + 40.60 Kal., SABATIER. — Lösungswärme für 1 Aequivalent $(NH_4)_2S_8$, gelöst in einem Ueberschuß von Wasser bei 11°, ... — 8.6 Kal., SABATIER. — Reaktionswärme bei der Zersetzung von $(NH_4)_2S_8$ durch Jod und HCl ... + 24.0 Kal., SABATIER. Infolge der großen Uebereinstimmung der thermochemischen Daten für $(NH_4)_2S_5$ und $(NH_4)_2S_8$ (bzw. $(NH_4)_2S_7$) hält es SABATIER für möglich, daß in diesen beiden Polysulfiden ein, bzw. vier (oder drei) Schwefelatome nicht chemisch, sondern nur molekular gebunden sind.

		FRITZSCHE.			SABATIER.
$2NH_3$	13.12	13.00	$2NH_3$	11.6	11.0
H_2S	13.06	12.92	H_2S	11.6	11.3
6S	73.82	75.09	7S	76.7	76.5
$(NH_4)_2S_7$	100.00	101.01	$(NH_4)_2S_8$	99.9	98.8

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Entsteht durch gleichzeitige Einw. von H_2S und S auf NH_3-Lsgg., die konzentrierter sind, als die zur Darst. von $(NH_4)_2S_5$ (vgl. S. 636) verwendeten. — Man fügt zu 200 ccm konz. NH_3-Lsg. (D. = 0.880) 60 ccm. W., dann einen Ueberschuß von S, und leitet unter ständigem Umschütteln H_2S bis zur Sättigung ein. Wird H_2S nicht mehr absorbiert und beginnt die Temp. der Fl. zu sinken, so filtriert man von ungelöstem S in eine Flasche ab. Es scheiden sich kleine, glitzernde, rote Kristalle aus, welche weiter wachsen, selbst wenn man die Flasche in warmes W. stellt.

Sie erscheinen bei der Prüfung mit Linse als Tetraeder, zeigen in vollkommen trockenem Zustande Dichroismus und eigentümlich violetten Glanz. — An der Luft behalten sie ihr Aussehen zunächst und überziehen sich dann langsam mit Schwefel. In Berührung mit W. werden sie unter Schwefelabscheidung und B. einer blaßgelben Lsg. zersetzt. Von verd. HCl werden sie nur langsam angegriffen, zeigen aber nicht die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren wie $(NH_4)_2S_9$ (vgl. S. 639). BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 306).

	Ber. für $3(NH_4)_2S,4H_2O$	BLOXAM. Gef.
NH_4	12.67	12.80; 12.65
S (total)	78.87	78.96
S (Polysulfid)	67.60	66.81

i) $(NH_4)_2S_9$. *Ammoniumenneasulfid; Neunfach-Schwefelammonium.* — $(NH_4)_2S_9$ ist das höchste Ammoniumpolysulfid, welches dargestellt ist. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 306).

α) Mit $^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Wird auf ähnlichem Wege gewonnen, wie das $(NH_4)_2S_7$ von FRITZSCHE. Die Lsg. von $(NH_4)_4S_9$, (vgl. S. 636) setzt beim Stehen Kristalle von $(NH_4)_2S_5$ ab (vgl. S. 633 und S. 636). Die Mutterlauge von $(NH_4)_2S_5$ gab beim Aufbewahren in einer großen, lose verschlossenen Flasche nach einigen Monaten reichliche Ausscheidung einer dicht zusammengehäuften kristallinischen Masse von kleinen, harten, glänzenden, tiefroten Kristallen. Das von FRITZSCHE erhaltene $(NH_4)_2S_7$ konnte auf diese Weise nicht gewonnen werden. Vgl. S. 638. — Saugt man die Hauptmenge der Mutterlauge ab, läßt aber die Kristalle, um sie zu schützen noch mit Mutterlauge bedeckt, so erscheinen sie beinahe schwarz; die völlig von Mutterlauge befreiten Kristalle sind tief rubinrot gefärbt und beinahe undurchsichtig. Saugt man die Mutterlauge rasch ab, so bildet sich nur eine dünne Schwefelschicht auf den Kristallen.

Beim Behandeln mit Wasser tritt Zers. ein; die Kristalle werden zum Teil gelöst unter B. einer blaßgelben Lsg. eines niederen Sulfides; ein Teil überzieht sich mit S und bleibt unter Beibehaltung der ursprünglichen Form zurück. — Charakteristisch ist die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren: Die Kristalle überziehen sich mit einer harten Schicht von S, welche sie gegen Einw. verd. HCl selbst beim Kochen schützt. Zur völligen Zers. muß man das Kochen öfter unterbrechen und die harten, glasartigen Kristalle zerstoßen. — Zerdrückt man die Kristalle mit einem Glasstabe, so erhält man ein Pulver von der Farbe von fein verteiltem $K_2Cr_2O_7$. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 305).

	Ber. für $(NH_4)_2S_9,^1/_2H_2O$.	BLOXAM. Gef.
NH_4	10.81	10.81
S (total)	86.49	86.47; 86.55
S (Polysulfid)	76.88	77.05
H_2O	2.70	(2.68)

β) Mit $^4/_5$ *Mol.* H_2O. — Die Mutterlauge von α) scheidet beim Aufbewahren in einer lose verschlossenen Flasche Kristalle von der Zus. $5(NH_4)_2S_9,4H_2O$ ab.

SCHWEFEL, STICKSTOFF UND SAUERSTOFF.

A. NSO. ($N_5S_6O_4$?). — Man suspendiert $N_4S_4Br_4$ (erhalten durch Eintragen von Br in eine Lsg. von N_4S_4 in CS_2, vgl. bei N_4S_4) in CS_2 und digeriert mit NO_2-Lsg., bis die zuerst eintretende Gasentwicklung aufgehört hat. Es entsteht eine tiefrote Lsg. von Br in CS_2, während ein feinpulveriger, aus mikroskopischen Prismen bestehender Körper, wahrscheinlich von der Zus. NSO (vgl. unten) sich abscheidet.

Kanariengelbes Pulver. Ist ziemlich luftbeständig und beginnt erst nach längerem Liegen sich unter NO_2-Entwicklung zu zersetzen. Nur bei niederen Tempp. beständig; schon die Handwärme genügt, um plötzliche Zers. herbeizuführen. Erwärmt man wenig Substanz in einem Reagenzglase mit der Hand, so findet nach einiger Zeit unter plötzlichem Aufflammen mit violettem, glänzendem Licht Verpuffung statt unter B. von S, SO_2, N und etwas Stickoxyden. —

Löst sich in kaltem W. mit gelber Farbe; die Lsg. reagiert neutral; beim Erwärmen scheidet sich aus der Lsg. ein schwarzer Körper ab, der bald unter Entw. eines eigentümlich riechenden Gases in Schwefel übergeht. Der Geruch erinnert an den beim langsamen Verbrennen von S entstehenden Geruch und rührt wahrscheinlich von einem niederen Oxyd des Schwefels her. — Mit Alkohol entsteht eine tief dunkelrote Lsg., welche beim Kochen SO_2 entwickelt, während sich eine kristallinische Masse abscheidet.

Eine endgültige Entscheidung zwischen den beiden Formeln NSO und $N_5S_6O_4$ wird von Clever u. Muthmann noch nicht getroffen, da es schwierig ist, den Körper völlig analysenrein zu erhalten; unter dem Mikroskop bemerkt man neben den gelben Nadeln regelmäßig kleine Mengen eines amorphen gelben Pulvers, das sich durch Waschen mit CS_2 nicht entfernen läßt. Doch ist die Formel NSO die wahrscheinlichere, obwohl die Analysen besser auf $N_5S_6O_4$ stimmen. Clever u. Muthmann (*Ber.* 29, (1896) 348).

	Ber. für		Clever u. Muthmann.
	NSO	$N_5S_6O_4$	Gef.
N	22.58	21.53	21.53
S	53.06	58.89	56.83; 59.06

B. NSO_4. — Läßt man eine Lsg. von NO_2 in CS_2 auf N_4S_4 einwirken, so scheidet sich nach einigen Stunden an den Wandungen des Gefäßes eine weiße Kristallmasse ab, welche man schnell auf einem Thonteller trocknen und in ein gut schließendes Gefäß bringen muß, da der Körper an der Luft äußerst zerfließlich ist. — Doppelbrechende, kleine, farblose Blättchen. — Reagiert mit W. heftig unter starkem Zischen; es entweicht NO, und H_2SO_4 geht in Lösung, nach: $NSO_4 + H_2O = NO + H_2SO_4$. Clever u. Muthmann (*Ber.* 29, (1896) 340).

	Ber. für NSO_4	Clever u. Muthmann. Gef.
N	12.72	11.30
S	29.09	29.41

C. $N_4S_3O_6$. — Entsteht aus $N_4S_5Br_2$ (vgl. dieses) und NO_2. Große, tiefgelbe, schön kristallisierte Nadeln. Zersetzt sich bei Wasserbadtemperatur unter Feuererscheinung und verhält sich gegen W. ähnlich wie NSO (vgl. S. 639). Nicht näher untersucht. Clever u. Muthmann (*Ber.* 29, (1896) 340).

	Ber. für $N_4S_3O_6$	Clever u. Muthmann. Gef.
N	22.58	22.54
S	38.70	38.48

D. $N_3S_4NO_3$. *Thiotrithiazylnitrat.* — Man löst Thiotrithiazylchlorid, N_3S_4Cl, (vgl. dieses und S. 622) in ganz konz. HNO_3 und dunstet die gelbe Fl. im Vakuum über Kalk und konz. H_2SO_4 ein. Demarçay (*Compt. rend.* 91, (1880) 1066; *Ber.* **14**, (1881) 253); Muthmann u. Seitter (*Ber.* **30**, (1897) 629). Es entweichen Chlorverbindungen der Stickoxyde, und nach entsprechendem Konzentrieren der salpetersauren Lösung kristallisiert $N_3S_4NO_3$ aus.

Ziemlich große, zitronengelbe Kristallblätter. Demarçay. Prächtige, schwefelgelbe, durchsichtige bis 1 ccm lange Prismen, die sehr vorsichtig (wegen der Explosionsgefahr) auf dem Thonteller getrocknet werden können. Muthmann u. Seitter. — Explodiert ziemlich heftig beim Erhitzen in einer Röhre. Demarçay. Schon bei schwachem Schlag, beim Reiben und beim Erwärmen zersetzt sich die Substanz mit heftigem Knall unter Feuererscheinung. — Die Kristalle sind ziemlich luftbeständig; nach einigen Tagen werden sie unter Zersetzung matt, und es tritt Geruch nach Stickoxyden und SO_2 auf. — Löslich in kaltem W. zu einer klaren, gelben Fl., die sich jedoch schon nach wenigen Minuten trübt und schließlich ein schwarzes Pulver abscheidet, das sich in NH_3 mit violetter Farbe löst. Demarçay.

Der ausfallende, amorphe, schwarze Körper besteht zum größten Teil aus Schwefel. — In anderen Lösungsmitteln, wie CS_2, $CHCl_3$, Aceton, Essigäther usw. ist $N_3S_4NO_3$ völlig unlöslich. Beim Kochen mit A. bildet sich unter Zers. des Nitrats eine rote Flüssigkeit. MUTHMANN u. SEITTER. — Konstitution s. S. 622.

		MUTHMANN u. SEITTER.
4N	24.14	23.82
4S	55.17	54.50
3O	20.69	21.68 (Differenz)
$N_4S_4O_3$	100.00	100.00

SCHWEFEL, STICKSTOFF, WASSERSTOFF UND SAUERSTOFF.

Uebersicht: I. Hydrazinsalze der Oxysäuren des Schwefels, S. 641. — II. Ammoniumsalze der Oxysäuren des Schwefels, S. 646. — III. Hydroxylaminsalze der Oxysäuren des Schwefels, S. 668. — IV. Thiotrithiazylbisulfat, S. 673.

I. Hydrazinsalze der Oxysäuren des Schwefels.

A. *Hydrazinsulfit.* $(N_2H_4)_2H_2SO_3$. — Seidenglänzende Nadeln, welche sich beim Stehenlassen der mit Hydrazinhydrat neutralisierten wss. Lsg. von Hydrazinpyrosulfit (vgl. B), unten) über H_2SO_4 im luftverdünnten Raume ausscheiden. — Oxydiert sich leicht zu Sulfat. — Ber. für $(N_2H_4)_2H_2SO_3$: 21.91 % S; gef.: 21.82 % S. — SABANEJEFF u. SPERANSKY (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 23).

B. *Hydrazinpyrosulfit.* $(N_2H_4)_2H_2S_2O_5$. — Beim Einleiten von SO_2 in eine wss. Lsg. von Hydrazinhydrat findet eine beträchtliche Erwärmung statt. Wenn die Lsg. eine gelbe Farbe angenommen hat, kann zur Ausscheidung des festen Salzes folgendermaßen verfahren werden: 1. Man läßt die Lsg. im luftverdünnten Raume kristallisieren oder 2. in einer Atmosphäre von SO_2, oder fällt 3. mit Alkohol. Kristallinisches Salz; oxydiert sich leicht zu Sulfat; folglich sind die Hydrazinsulfite den Ammoniumsulfiten vollkommen analog.

Kryoskopische Daten (C = Konzentration, d. h. das Quantum des Salzes pro 100 g W.; t = Temperaturerniedrigung; i = Quotient):

C	t	i
1.152	0.395	3.82
1.970	0.630	3.55
4.548	1.365	3.33

SABANEJEFF u. SPERANSKY (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 23).

	Ber. für $(N_2H_4)_2H_2S_2O_5$.	SABANEJEFF u. SPERANSKY.			
S	30.48	30.12	30.20	30.03	30.26
N	26.66				26.47

C. *Hydrazinsulfat.* a) $N_2H_4H_2SO_4$. (*Saures Hydrazinsulfat, Diammoniumsulfat*). Gewöhnlich schlechthin *Hydrazinsulfat* genannt. — Darstellung s. bei Hydrazin, d. Bd. S. 190. — Ueber Abscheidung aus unreinen Laugen mittels $CuSO_4$ vgl. unten.

Kristallisiert wasserfrei in dicken, glasglänzenden, optisch zweiachsigen Tafeln oder langen, dünnen Prismen. CURTIUS (*Ber.* **20**, (1887) 1632); CURTIUS u. JAY (*J. prakt. Chem.* [2] **39**, (1889) 39). Kristallsystem: rhombisch, LIWEH (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 386), und zwar sphenoidisch-hemiedrisch. FOCK (*Z. Kryst.* **23**, (1895) 215; *C.-B.* **1895**, 2, 588). a : b : c = 0.74532 : 1 : 0.82825, LIWEH; 0.90117 : 1 : 0.60404. FOCK. Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, r {101}, q {011}, n {120}, o {121}. Figur tafelig nach {100}. Farblos, wasserklar, LIWEH.

Von FOCK wurden beobachtet: a {100}, b {010}, m {110}, n {120}, r {101}, q {011}, l {021}, o {111}, w {221}. — Die farblosen glänzenden Kristalle sind tafelförmig nach dem Makropinakoid und bis zu 5 mm lang, 4 mm breit und 1½ mm dick. Von den Flächen der Prismenzone herrscht, abgesehen vom Makropinakoid, das primäre Prisma vor, während dasjenige mit doppelter Brachyachse ebenso wie das Brachypinakoid nur ganz untergeordnet auftritt. Die übrigen Formen besitzen im allgemeinen untereinander die gleiche Ausdehnung, wenn auch in manchen Fällen das primäre Brachydoma q und die Pyramide mit doppelter Vertikalachse kleiner erscheinen. Das Auftreten der Pyramidenflächen deutet darauf hin, daß die Substanz der sphenoidischen Hemiedrie angehört. Die Flächen geben ohne Ausnahme vorzügliche Bilder. FOCK.

	Beobachtet	Ber. LIWEH.		Beobachtet	Ber. LIWEH.
c : r = {001} : {101} =	*48° 1′		a : n = {100} : {120} =	56°21′	56° 9′
q : c = {011} : {001} =	*39°38′		c : o = {001} : {121} =	63°32′	63°19′

	Beobachtet	Ber. FOCK.		Beobachtet	Ber. FOCK.
r : r = {101} : {$\bar{1}$01} =	67°40′		w : b = {221} : {010} =	54° 6′	54°13′
l : l = {021} : {02$\bar{1}$} =	79°14′		w : m = {221} : {110} =	28°53′	28°59′
b : q = {010} : {011} =	58°53′	58°52′	l : m = {021} : {110} =	59° 4′	58°57′
a : m = {100} : {110} =	42° 0′	42° 1½′	l : n = {021} : {120} =	47°31′	47°39′
a : u = {100} : {120} =	60°59′	60°58½′	q : m = {011} : {110} =	69°38′	69°45′
o : b = {111} : {010} =	63°26′	63°21′	q : n = {01$\bar{1}$} : {120} =	—	63° 7′
o : a = {111} : {100} =	60° 9′	60° 9½′	r : m = {101} : {110} =	65°40′	65°34′
o : m = {111} : {110} =	47°55′	47°56′	r : n = {101} : {120} =	74°20′	74°20′
w : a = {221} : {100} =	49°21′	49°28½′			

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Makropinakoid. Ebene der optischen Achsen parallel {001}; erste Mittellinie die Brachydiagonale. Der spitze Achsenwinkel in Oel für Na-Licht 79°2′. LIWEH. Spaltbarkeit nicht beobachtet. Ebene der optischen Achsen: Brachypinakoid. Erste Mittellinie Achse a. Winkel der optischen Achsen sehr groß; die Achsen erscheinen im Polarisationsinstrumente hart am Rande des Gesichtsfeldes. FOCK. — Dichte = 1.378. — Erleidet bei 250° noch keine Veränderung, schmilzt bei 254° unter Gasentw. Im Reagensrohr über der Flamme erhitzt, schmilzt es unter explosionsartiger Gasentw. und zerfällt durch weiteres Erhitzen in $(NH_4)_2SO_3$, SO_2, H_2S und große Mengen von Schwefel. CURTIUS (*Ber.* **20**, (1887) 1632; *J. prakt. Chem.* [2] **38**, (1888) 396; *J.-B.* **1888**, 1734; *J. prakt. Chem.* [2] **44**, (1891) 101; *J.-B.* **1891**, 1032); CURTIUS u. JAY (*J. prakt. Chem.* [2] **39**, (1889) 39).

Bildungswärme: S (okt.) + O_4 + H_6 + N_2 = $N_2H_4H_2SO_4$ (krist.) . . . + 220.3 Kal.; S (Gas) + O_4 + H_6 + N_2 = $N_2H_4H_2SO_4$ (krist.) . . . + 222.9 Kal.; H_2SO_4 (fest) + N_2H_4 (gelöst) = $N_2H_4H_2SO_4$ (fest) . . . + 36.0 Kal.; H_2SO_4 (gelöst) + N_2H_4 (gelöst) = $N_2H_4H_2SO_4$ (gelöst) . . . + 11.1 Kal. (bei 10.8°), BERTHELOT u. MATIGNON (*Compt. rend.* **113**, (1891) 672; *J.-B.* **1891**, 239); H_2SO_4aq + N_2H_5OHaq = $N_2H_4H_2SO_4$aq . . . + 11.3 Kal.; N_2 + H_6 + S + O_4 + aq = $N_2H_4H_2SO_4$aq . . . + 221.1 Kal.; BACH (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 243). — Verbrennungswärme: $N_2H_4H_2SO_4$ (krist.) + O_2 (+ Wasser) = H_2SO_4 (verd.) + N_2 (Gas) + $2H_2O$ . . . + 127.7 Kal., BERTHELOT u. MATIGNON.

In kaltem W. schwer, in heißem W. leicht lösl., in A. unl.; 100 T. W. von 22° lösen 3.055 T. $N_2H_4H_2SO_4$. CURTIUS; CURTIUS u. JAY. Lösungswärme bei 10.6° für 1 Mol., gelöst in 200 bis 300 T. W., . . . —8.70 Kal., BERTHELOT u. MATIGNON (*Compt. rend.* **113**, (1891) 672; *J.-B.* **1891**, 239); $N_2H_4H_2SO_4$ + aq (von 18.2 bis 18.5°) im Mittel . . . —8.527 Kal., BACH (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 243). — Ist in wss. Lsg. vorwiegend in zwei Jonen (wahrscheinlich N_2H_5 und SO_4H) gespalten. Die Lsg. zeigt eine ziemlich starke Inversionsgeschwindigkeit, die jedoch bedeutend geringer ist als die der freien H_2SO_4. BACH. — Reduziert in der Kälte sofort FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg.; beim Erwärmen scheidet sich auch Cu als Spiegel ab. Neutrales $CuSO_4$ gibt einen dichten roten Nd. CURTIUS (*Ber.* **20**, (1887) 1632). Stark saure, auch nicht angesäuerte Hydrazinsulfatlsgg. fällen aus einer nicht allzu verd. $CuSO_4$-Lsg. hellblaues Diammonium-Kupfersulfat $CuSO_4(N_2H_5)_2SO_4$, nach: $CuSO_4$ +

$2N_2H_4H_2SO_4 = CuSO_4,(N_2H_4)_2H_2SO_4 + H_2SO_4$. Vgl. bei Doppelsalzen des Hydrazinsulfates, S. 644. — Die Schwerlöslichkeit des Diammonium-Kupfersulfates läßt sich sehr vorteilhaft zur Abscheidung von Hydrazinsulfat, z. B. aus unreinen Laugen, benutzen. Die hydrazinhaltige Lauge, welche zweckmäßigerweise nicht zu verdünnt sein soll, wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit einer konz. $CuSO_4$-Lsg. versetzt. Nach zehnstündigem Stehen hat sich alles Hydrazinsulfat als kristallinisches Doppelsalz abgesetzt. Die Fällung kann auch in heißer Lsg. vorgenommen werden; auf 100 g $N_2H_4H_2SO_4$ wendet man 120 g kristallisiertes Kupfersulfat an. Ein Ueberschuß des letzteren scheint ein schnelleres Ausfallen des Nd. zu bewirken. Ebenso bewirkt Ggw. von Na_2SO_4 eine fast quantitative Abscheidung des Salzes. Anwesenheit von Fe-Salzen beeinflußt weder die Menge noch die Beschaffenheit des Nd. Aus dem Doppelsalz wird $N_2H_4H_2SO_4$ wiedergewonnen, indem man den ausgewaschenen, noch feuchten Nd. in nicht zuviel h. W. suspendiert, und solange H_2S einleitet bis sich in dem Nd. keine blauen unzersetzten Körnchen mehr wahrnehmen lassen; die noch heiße Lsg. wird schnell abfiltriert, der Rückstand auf dem Filter zweimal mit H_2S-haltigem W. gewaschen; beim Erkalten des Filtrates scheidet sich $N_2H_4H_2SO_4$ zum größten Teil ab; der Rest wird gewonnen, indem man die Mutterlauge, welche vollständig frei von fremden Substanzen ist, zur Trockne eindampft. CURTIUS u. SCHRADER (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 322). — Bei Ggw. von NaCl verläuft die Rk. mit $CuSO_4$ nach: $4CuSO_4 + 10NaCl + N_2H_4H_2SO_4 = 2Cu_2Cl_2 + 5Na_2SO_4 + 6HCl + 2N$. PURGOTTI (*Gazz. chim. ital.* **26**, (1896) 2, 559; *C.-B.* **1897**. 1, 487). — Gibt mit $CuSO_4$ ein swl. Doppelsalz, das durch Zusatz von NaOH (nicht NaCl) zersetzt wird zu Cu_2O, N und Na_2SO_4. DE GIRARD u. DE SAPORTA (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 905; *C.-B.* **1904**, 2, 731). Die von DE GIRARD u. DE SAPORTA angegebene Zersetzung des Hydrazinsulfates durch Cu-Salze entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen; vielmehr wird das Cu-Salz zu metallischem Cu reduziert; durch Einw. des letzteren auf überschüssiges Hydrazin entwickeln sich auch in der Kälte weitere Mengen N, je nach der Dauer des Versuchs, der Temp., der Menge und der Konz. des angewandten Hydrazinsalzes. Bei Einw. von Hydrazinsulfat auf $CuSO_4$ entsteht unter den verschiedensten Konzentrationsbedingungen der Lsgg. immer ein und dasselbe Salz, das entgegen CURTIUS u. SCHRADER der Formel $(CuSO_4(N_2H_5)_2SO_4)_2,H_2O$ entsprechen dürfte. RIMINI (*Atti dei Linc.* [5] **14**, 1, 386; *C.-B.* **1905**, 1, 1546). — Vgl. a. KNOEVENAGEL u. EBLER (*Ber.* **35**, (1902) 3065).

Entwickelt mit Oxydationsmitteln Stickstoff: $K_2Cr_2O_7$ reagiert in saurer Lsg. nach: $2K_2Cr_2O_7 + 3N_2H_4H_2SO_4 + 8H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 6N + 3H_2SO_4 + 14H_2O$; Fe_2O_3 wirkt nur in saurer, nicht neutraler Lsg. ein; $Fe(OH)_3$ reagiert in der Wärme auch mit neutralem Hydrazinsulfat; mit MnO_2 verläuft die Rk. in saurer Lsg. nach: $2MnO_2 + N_2H_4H_2SO_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 4H_2O + 2N + H_2SO_4$; in neutraler Lsg. nach: $2MnO_2 + 2N_2H_4H_2SO_4 + H_2O = 2MnSO_4 + 4H_2O + 2N + N_2H_4,H_2O$. PURGOTTI (*Gazz. chim. ital.* **26**, (1896) 2, 559; *C.-B.* **1897**, 1, 487). — Mit Chlor und mit Substanzen, welche Cl oder O entwickeln (Chlorkalk; $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Peroxyde, Chlorate), wird N gebildet nach: $N_2H_4H_2SO_4 + 2Cl_2 = N_2 + 4HCl + H_2SO_4$ und: $N_2H_4H_2SO_4 + O_2 = H_2SO_4 + 2H_2O + N_2$. ROBERTO u. RONCALI (*L'Industria Chimica* **6**, 93 u. 178; *C.-B.* **1904**, 1, 1294; 2, 616). — Reduziert $NaBrO_3$ nach: $2NaBrO_3 + 3N_2H_4 = 2NaBr + 6H_2O + 6N$. SCHLÖTTER (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 164; *C.-B.* **1903**, 2, 1255; **1904**, 1, 495). Die Reaktionsfähigkeit von Jodat, Bromat und Chlorat nimmt mit steigendem Molekulargewicht der Halogensäuren zu. Jodat und Bromat werden in alkal. Lsg. schnell reduziert; Chlorat wird nur wenig angegriffen. In saurer Lsg. findet reichliche Stickstoffwasserstoffentw. statt. JANNASCH u. JAHN (*Ber.* **38**, (1905) 1576). Vgl. a. CURTIUS u. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 521). — Mit Nitrit findet Zersetzung unter heftigem Aufschäumen statt, CURTIUS (*Ber.* **20**, (1887) 1632); nach: $2NaNO_2 + N_2H_4H_2SO_4 = N_2 + Na_2SO_4 + 2NOH + 2H_2O$. DE GIRARD

u. DE SAPORTA (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 905; *C.-B.* **1904**, 2, 731). Die Gleichung von DE GIRARD u. DE SAPORTA ist nicht haltbar. RIMINI (*Atti dei Linc.* [5] **14**, I, 386; *C.-B.* **1905**, 1, 1546). — Heiße wss. Hydrazinsulfatlsg. wird durch Pt unter N-Entw. katalysiert, nach: $3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2$. TANATAR (*Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 475; **41**, (1902) 37; *C.-B.* **1902**, 1, 1150; 2, 183). — Bei verlängerter Einw. verliert Platinschwarz bei der Katalyse des Hydrazinsulfates allmählich, vor allem infolge der erhöhten Temp., sein Katalysierungsvermögen und erlangt es weder beim Abkühlen, noch beim Entfernen der Reaktionsprodd. wieder, wenn man dafür sorgt, daß das Pt außer Berührung mit der Luft bleibt. Beim Waschen und Trocknen an der Luft erlangt Pt seine Aktivität wieder. Dieselbe verliert es, wenn es längere Zeit mit reinem W. gekocht wird, und erlangt sie auch nicht wieder, wenn man das Pt sich abkühlen läßt und es außer Berührung mit der Luft läßt. Eine gleiche Inaktivität beobachtet man, wenn das Platinschwarz im H-Strom erhitzt und abgekühlt wird, oder wenn es unter Luftabschluß bereitet und angewandt wird, während ein Stück desselben Pt, an der Luft abgekühlt und getrocknet, sich aktiv erweist. Die Aktivität des Pt ist um so größer, je feiner es verteilt ist. — Hieraus geht hervor, daß die Aktivität des Pt dem von ihm okkludierten O zuzuschreiben ist. Ein gegenüber Hydrazinsulfat inaktives Platinschwarz zeigt gegen H_2O_2 und NH_2OH energische Aktivität, ohne dabei die Aktivität gegen Hydrazinsulfat wieder zu erlangen. Demgemäß ist (entgegen TANATAR) die katalytische Zersetzung des Hydrazinsulfates verschieden von der des Hydroxylamins und beruht auf einem System Pt—O als Katalysator. — Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Hydrazinsulfat durch Platinmohr steigt ziemlich proportional mit der Zunahme der Platinmenge an und nimmt, allerdings nicht so regelmäßig, mit der Stärke der Konz. zu. Alle Säuren üben, mit Ausnahme der unwirksamen Borsäure, eine schwächende Wirkung auf die Katalyse des Hydrazinsulfates aus; am stärksten ist diese Wirkung von den anorganischen Säuren bei HJ (infolge des freiwerdenden Jods?), dann bei HFl, HBr, HCl, H_3PO_4, sehr schwach nur noch bei H_2SO_4; von den organischen Säuren sind Ameisen-, Essig- und Salicylsäure sehr aktiv. $HgCl_2$ und in noch stärkerem Maße H_2S schwächen bedeutend die Katalyse des Hydrazinsulfates, die bei Ggw. von HNO_3 einen ganz anderen Verlauf nimmt als bei den anderen Salzen, wahrscheinlich nach: $N_2H_4 + 2O = 2H_2O + N_2$. — In gleicher Weise wie Pt wirkt Pd, verliert seine katalytische Wirkung aber langsamer und behält wie Pt, einmal inaktiv gegenüber Hydrazinsulfat, seine katalytische Wirksamkeit gegenüber H_2O_2 und NH_2OH. PURGOTTI u. ZANICHELLI (*Gazz. chim. ital.* **34** (1904) 1, 57; *C.-B.* **1904**, 1, 985). — Leitet man durch verd. wss. Hydrazinsulfatlsg., in welcher Platinschwarz suspendiert ist, einen O-Strom, so tritt Oxydation ein: $4N_2H_4H_2SO_4 + 5O = 3N_2 + 5H_2O + (NH_4)_2SO_4 + 3H_2SO_4$. SABANEJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 375; *C.-B.* **1899**, 2, 32). — Bei Reduktion mittels Zn oder Na-Amalgam bilden sich geringe Mengen NH_3. COOKE (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 213; *C.-B.* **1904**, 1, 75). — Beim Erhitzen mit KOH entsteht Hydrazinhydrat (vgl. d. Bd., 1, S. 193). CURTIUS u. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 521). — Die wss. Lsg. färbt Holz nach einiger Zeit, je nach der Holzart, verschieden stark hellgelb; durch Einw. von 20 %iger HCl geht das Gelb allmählich in Orange über. Aehnliche gelbe Färbungen entstehen mit Vanillin, Piperonal, p-Oxybenzaldehyd und Salicylaldehyd. NICKEL (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 1243; *C.-B.* **1893**, 2, 736). — Mit aromatischen Aldehyden und Ketonen werden schwer lösl. kristallinische Verbb. erhalten. CURTIUS (*Ber.* **20**, (1887) 1632).

Doppelsalze. — $N_2H_4H_2SO_4$ gibt mit anderen Sulfaten Doppelsalze nach der allgemeinen Formel $R''SO_4(N_2H_5)_2SO_4$ (R'' = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Zn; n i c h t = Mg). Diese Doppelsulfate kristallisieren sämtlich ohne Kristallwasser (eine Erscheinung, die wohl zum Teil durch die Schwerlöslichkeit dieser Verbb. erklärt werden kann) und sind sämtlich (selbst das Ferrosalz) sehr beständig. Sie fallen zum größten Teil als feine kristallinische Ndd. aus, wenn man die nicht allzu verdd. Lsgg. von $N_2H_4H_2SO_4$ und den entsprechenden Sulfaten zusammenbringt. Merkwürdigerweise leiten sich die teilweise außerordentlich schwer lösl. Doppelsulfate gerade von dem neutralen, zerfließlichen Diammoniumsemisulfat $(N_2H_4)_2H_2SO_4$ (vgl. S. 645) ab, während Doppelsulfate des sauren Sulfates $N_2H_4H_2SO_4$ überhaupt nicht existieren. Sogar aus stark angesäuerten Lsgg. erhält man stets Doppelsalze vom Typus $(N_2H_5)_2SO_4,R''SO_4$, so daß bei diesem Vorgange eine Säureabspaltung angenommen werden muß, z. B.:

$CuSO_4 + 2N_2H_4H_2SO_4 = CuSO_4,(N_2H_4)_2H_2SO_4 + H_2SO_4$. — Weitere Doppelsulfate als die oben angegebenen scheint das Hydrazinsulfat nicht zu bilden. — Die Doppelsulfate mit Cu, Fe, Mn werden durch NH_3 zersetzt, nach: $(N_2H_4)_2H_2SO_4,CuSO_4 + 4NH_3 = (N_2H_4)_2H_2SO_4 + CuSO_4,4NH_3$; das entstandene neutrale Hydrazinsulfat reduziert das Cuprisulfat-Ammoniak zu Cuprosulfat-Ammoniak und N. Die Doppelsulfate mit Ni, Co und Zn dagegen lösen sich in wss. NH_3 ohne Gasentw., und beim Wegkochen des überschüssigen NH_3 fallen unlösliche Verbb. aus von der Zus.: $NiSO_4,3N_2H_4$; $ZnSO_4,2N_2H_4$; $CoSO_4,3N_2H_4$ (?). CURTIUS u. SCHRADER (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 311).

Löslichkeit der Diammoniumdoppelsulfate nach CURTIUS u. SCHRADER.

Formel	1 T. lösl. in	Temp.
$CuSO_4,(N_2H_4)_2H_2SO_4$	1148 T. W.	10°
$FeSO_4,(N_2H_4)_2H_2SO_4$	325 „ „	12°
$CoSO_4,(N_2H_4)_2H_2SO_4$	305 „ „	12°
$NiSO_4,(N_2H_4)_2H_2SO_4$	275 „ „	18°
$CdSO_4,(N_2H_4)_2H_2SO_4$	202 „ „	12°
$ZnSO_4,(N_2H_4)_2H_2SO_4$	185 „ „	12°
$MnSO_4,(N_2H_4)_2H_2SO_4$	60 „ „	18°

Anwendung von Hydrazinsulfat in der qualitativen und quantitativen Analyse: JANNASCH (*Ber.* **31**, (1898) 2386 u. 2393; *Ber.* **33**, (1900) 631); SCHLÖTTER (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 164; *C.-B.* **1903**, 2, 1255; **1904**, 1, 495); ROBERTO u. RONCALI (*L'Industria Chimica* **6**, 93 u. 178; *C.-B.* **1904**, 1, 1294; 2, 616); KNOEVENAGEL u. EBLER (*Ber.* **35**, (1902) 3055); EBLER (*Dissertation, Heidelberg* **1902**); PURGOTTI (*Gazz. chim. ital.* **26**, (1896) 2, 559; *C.-B.* **1897**, 1, 487); DE GIRARD u. DE SAPORTA (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 905; *C.-B.* **1904**, 2, 731).

	Ber. für $N_2H_4H_2SO_4$	Gef. CURTIUS.
N	21.5	22.1
H	4.6	5.1
S	24.6	24.7

			CURTIUS u. JAY.		
N_2	28	21.54	22.18	21.38	
H_6	6	4.62	5.18	4.93	5.50
S	32	24.61	24.98	24.77	23.93
O_4	64	49.23	47.66	48.92	
$N_2H_4H_2SO_4$	130	100.00	100.00	100.00	

Molekulargewichtsbestimmung des Hydrazinsulfates durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser nach CURTIUS u. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 521):

	Angewandte Substanz	% Gehalt der Lsg.	Gefrierpunkt des W.	Gefrierpunkt der Lsg.	Erniedrigung
1.	0.0458	0.3094	5.26	5.175	0.085
2.	0.0906	0.6122	5.26	5.075	0.185
3.	0.1419	0.9587	5.26	4.96	0.30

Ber. auf $N_2H_4H_2SO_4$:	Ber. auf $\frac{N_2H_4H_2SO_4}{2}$:	Gef.
M = 130	65	69.16; 62.871; 60.705

Isomer mit Hydroxylaminamidosulfat, $NH_2SO_3H.NH_2OH$ (vgl. S. 688), und mit hydroxylaminmonosulfosaurem Ammonium, $(OH)HN.SO_3NH_4$ (vgl. S. 693). SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 480).

b) $(N_2H_4)_2H_2SO_4$. (*Neutrales Hydrazinsulfat, Diammoniumsemisulfat*). — Wird erhalten durch Eindampfen des mit H_2SO_4 neutralisierten Hydrazinhydrates und Verdunsten im Vakuum. — Große, glasglänzende, flache, anisotrope Tafeln, die bei 85° schmelzen. Im Gegensatz zum schwer lösl. sauren Sulfat $N_2H_4H_2SO_4$ an der Luft äußerst zerfließlich. — Reagiert neutral. — Wird durch Alkohol, worin es selbst in der Hitze fast unl. ist, aus der wss. Lsg. zunächst ölig gefällt. Durch Reiben mit einem

Glasstabe und Zusatz eines Kriställchen zu dem öligen Produkt scheidet sich $(N_2H_4)_2H_2SO_4$ als feines kristallinisches Pulver aus. — Kristallisiert wasserfrei. CURTIUS (*J. prakt. Chem.* [2] **44**, (1891) 101).

Bildungswärme: $N_4 + H_{10} + S + O_4 + aq = (N_2H_5)_2SO_4\,aq$ ... $+ 230.3$ Kal. Nach einem nicht sehr sicheren Versuch tritt keine Wärmetönung auf, wenn man zu neutralem $(N_2H_5)_2SO_4$ ein Aeq. H_2SO_4 hinzusetzt. BACH (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 247). — Ueber die sich von dem neutralen Hydrazinsulfat ableitenden Doppelsalze mit Sulfaten vgl. bei $N_2H_4H_2SO_4$, S. 644.

	Ber. für $(N_2H_4)_2H_2SO_4$	Gef. CURTIUS.
S	19.75	19.70 %

D. *Hydrazindithionat.* a) $N_2H_4H_2S_2O_6$. (*Saures Salz*). — Dasselbe entsteht durch doppelte Umsetzung aus $N_2H_4H_2SO_4$ und BaS_2O_6. — Verändert sich nicht in wss. Lsg.; scheidet sich aus der wss. Lsg. beim Stehenlassen im Exsikkator über H_2SO_4 in Form von langen, in W. leicht lösl. Prismen ab, die sich bald unter Ausscheidung von SO_3 zersetzen und im Rückstand $N_2H_4H_2SO_4$ und große, gut ausgebildete Kristalle des neutralen Dithionates $(N_2H_4)_2H_2S_2O_6$ hinterlassen (vgl. unten). — $N_2H_4H_2S_2O_6$ ist ein Polymeres der Amidosulfonsäure NH_2SO_3H. — Ber. für $N_2H_4H_2S_2O_6$: 34.02 % S; gef.: 33.78 % S. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 21).

b) $(N_2H_4)_2H_2S_2O_6$. (*Normales Salz*). — Entsteht durch Zersetzung von $N_2H_4H_2S_2O_6$; vgl. oben. — Bildet sich auch direkt aus $(N_2H_4)_2H_2SO_4$ und BaS_2O_6. — Große, charakteristische Kristalle, die, einmal getrocknet, sehr haltbar sind. — Ber. für $(N_2H_4)_2H_2S_2O_6$: 28.32 % S; gef.: 28.36 % S. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 21).

II. Ammoniumsalze von Oxysäuren des Schwefels.

1. Salze der $H_2S_2O_4$.

Ammoniumhydrosulfit. a) $(NH_4)_2S_2O_4$. (*Normales Salz*). — Man sättigt Ammoniumbisulfit des Handels von 28° Bé mit NH_3 im geringen Ueberschuß und behandelt es in einer möglichst bis zum Stopfen zu füllenden Flasche mit Zinkspänen unter Kühlung mit Wasser. Es scheidet sich unter Erwärmung ein weißer Nd. von Zinksulfit-Ammoniak, $ZnSO_3,2NH_3$, aus; Ammoniumhydrosulfit bleibt in Lösung. Ausbeute 96 bis 98 % der Theorie. — Ist weniger oxydabel als das saure Salz (vgl. b). Indigo wird bei Zusatz von etwas NaOH reduziert. Bietet vor dem Natriumhydrosulfit den Vorzug der größeren Beständigkeit und höheren Konzentration. PRUDHOMME (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 326; *C.-B.* **1899**, 1, 1015; *Bull. soc. Mulhouse* **70**, (1899) 216; *C.-B.* **1900**, 1, 91).

b) $NH_4HS_2O_4$. (*Saures Salz*). — Bildet sich gleichfalls neben dem unlöslichen Zinksulfit-Ammoniak. PRUDHOMME. — PRUDHOMME formuliert die Salze $(NH_4)_2SO_2$ und NH_4HSO_2 (vgl. $H_2S_2O_4$, Formel, d. Bd. S. 430) und gibt die Reaktionsgleichungen: 1) $(NH_4)_2SO_3 + Zn = ZnSO_3,2NH_3 + H_2$; $(NH_4)_2SO_3 + H_2 = (NH_4)_2SO_2 + H_2O$. 2) $3Zn + 6NH_4HSO_3 = 2NH_4HSO_2 + (NH_4)_2SO_2 + ZnSO_3,2NH_3 + 2ZnSO_3 + 3H_2O$.

2. Salze der H_2SO_3.

A. *Ammoniumsulfit, Schwefligsaures Ammonium.* a) *Basisches Ammoniumsulfit?* — Durch Einleiten von SO_2 in konz. Ammoniakwasser bis zum Verschwinden des Geruchs und Vermischen mit absolutem Alkohol erhielt MUSPRATT (*Phil. Mag.* [3] 30, 414; *J. B.* **1847** u. **1848**, 369) eine weiße glänzende Kristallmasse von schwachem Ammoniakgeruch, 40.36% SO_2 enthaltend. Für dieses Salz gibt MUSPRATT die Formel $6NH_3,2SO_2,5H_2O$; MARIGNAC vermochte ein basisches Ammoniumsulfit nicht zu erhalten; nach RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] 37, (1888) 227) wird durch Alkohol $(NH_4)_2SO_3,H_2O$ (vgl. unten) gefällt.

b) *Normales Ammoniumsulfit.* α) $(NH_4)_2SO_3$. (*Wasserfreies Salz*). — Entsteht: I. Aus dem wasserhaltigen Salze (vgl. β): 1. Durch mehrstündiges Erhitzen im trockenen Wasserstoffstrom auf 130 bis 140°. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **100**, (1885) 244; *J. B.* **1885**, 204). — 2. Durch Verdunstenlassen seiner Lsg. in der Wärme, hierbei stets durch Sulfat verunreinigt. HARTOG (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1795). — 3. Durch Stehenlassen im Exsikkator in Ammoniakatmosphäre über Kali. DIVERS u. OGAWA (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 39; *J. Chem. Soc. Trans.* **77**, (1900) 335; *C.-B.* **1900**, 1, 651). — II. Aus wasserfreiem, vollkommen trockenem $(NH_4)_2S_2O_3$ durch Erhitzen auf 150° im Stickstoffstrom, wobei $(NH_4)_2SO_3$ zusammen mit sehr wenig H_2S, NH_3 und vielleicht Trithionat übersublimiert. DIVERS u. OGAWA. — Das wasserfreie $(NH_4)_2SO_3$ verflüchtigt sich in einem Strome von N etwa bei 150° unter B. eines Sublimates desselben Salzes oder vielmehr eines Pseudosublimates, denn das Salz wird sicher beim Erhitzen dissoziert. DIVERS u. OGAWA.

Thermochemisches. — *Bildungswärme:* S (fest), O_3 (Gas), H_8 (Gas), N_2 (Gas) $= (NH_4)_2SO_3$ (fest) ... + 215.440 Kal.; S (Gas), O_3 (Gas), H_8 (Gas), N_2 (Gas) $= (NH_4)_2SO_3$ (fest) ... + 218.000 Kal.; SO_2 (Gas), $2NH_3$ (Gas), H_2O (Gas) $= (NH_4)_2SO_3$ (fest) ... + 64.800 Kal.; SO_2 (gelöst), $2NH_4OH$ (gelöst) ... + 25.400 Kal.; NH_4HSO_3 (verd.), NH_4OH (verd.) ... + 21.240 Kal.; $2(NH_4)_2S, O_6 = 2(NH_4)_2SO_3$ ... + 6 × 50.2 Kal., DE FORCRAND (*Compt. rend.* **100**, (1884) 244; *J. B.* **1884**, 204); $2NH_3$ (gelöst), H_2SO_3 (gelöst) ... + 29.000 Kal., BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 4, (1875) 189). — *Lösungswärme:* Bei 8° für 1 T. $(NH_4)_2SO_3$ in 60 T. Wasser ... —1.54 Kal., DE FORCRAND. — *Oxydationswärme:* $(NH_4)_2SO_3, O = (NH_4)_2SO_4$ ... + 66.4 Kal., DE FORCRAND. — Bei Zusatz von überschüssigem NH_3 zur wäßrigen Lsg. wird nur wenig Wärme entwickelt: $(NH_4)_2SO_3$ (gelöst), NH_4OH (gelöst) ... + 0.460 Kal., DE FORCRAND.

β) $(NH_4)_2SO_3,H_2O$. I. *Bildung und Darstellung.* — Wird sowohl aus der stark ammoniakalischen, wie aus der schwach sauren Lsg. durch Abkühlen der eingeengten Lsg., oder durch Fällen mit Alkohol erhalten. MARIGNAC. — MUSPRATT (*Ann.* 50, (1844) 268; *Berzel. J. B.* 25, 217; *Phil. Mag.* [3] 30, (1847) 414), welcher aus wäßriger Lsg. nur zerfließliche Salze erhielt, leitet NH_3 und feuchtes SO_2 zusammen in absoluten Alkohol, läßt den bald entstehenden Kristallbrei zwei Tage stehen und trocknet zwischen Papier. — Durch Einleiten von NH_3 und SO_2 in Alkohol und Aether erhält man grießförmiges Pulver. Große Kristalle werden bequem erhalten durch Einleiten von SO_2 in stark abgekühlte konzentrierte oder verdünnte NH_3-Flüssigkeit. Beim Stehenlassen über konz. H_2SO_4 kristallisiert $(NH_4)_2SO_3,H_2O$ aus. Vernachlässigt man das Abkühlen, so steigt die Temp. auf 95 bis 98° und es bildet sich $(NH_4)_2S_2O_5$. RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 227). — LACHOMETTE (*C.-B.* **1889**, 485; *J. B.* **1889**, 2657) leitet das durch Abrösten erhaltene

SO_2 in NH_3-Lösung bis zur Wiederauflösung des gebildeten neutralen Sulfits und führt dann das saure Sulfit mit NH_3 in neutrales über; beim Abkühlen kristallisiert das Salz aus. — Eine konz., wss., mit NH_3 gesättigte Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$ setzt beim Eindunsten über Pottasche bei gewöhnlicher Temp. Kristalle von $(NH_4)_2SO_3,H_2O$ ab; aber bei der Darstellung der $(NH_4)_2SO_3$-Lsg. durch Einleiten von SO_2 in mäßig konz. wss. NH_3-Lsg. muß die letztere sehr kalt gehalten werden. Eine verd. $(NH_4)_2SO_3$-Lsg. gibt beim Eindunsten keine Kristalle von $(NH_4)_2SO_3,H_2O$, indem sich dieses größtenteils zersetzt. — Statt einzudunsten benutzt man besser die geringe Löslichkeit von $(NH_4)_2SO_3,H_2O$ bei Ggw. von überschüssigem NH_3: Eine ca. 28 %ige NH_3-Lsg. (D. = 0.895) wird unter Umschütteln und Kühlung mit Kältemischung mit SO_2 behandelt (wobei das Zuleitungsrohr für SO_2 nicht in die Fl. tauchen darf), bis die Lsg. infolge Kristallabscheidung von $(NH_4)_2SO_3,H_2O$ teigig wird. Das unter einer Glocke auf Ziegelsteinen abgepreßte Salz kann entweder zwischen Filterpapier oder durch kurzes Stehenlassen im Exsikkator über KOH oder K_2CO_3 in NH_3-Atmosphäre getrocknet werden. Bei längerem Stehen im Exsikkator verliert das Salz Wasser. DIVERS u. OGAWA (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 39; *J. Chem. Soc. Trans.* **77**, (1900) 335; *C.-B.* **1900**, 1, 651). — Nach DE FORCRAND (*Compt. rend.* **100**, (1885) 244; *J. B.* **1885**, 204) erhält man durch Sättigen einer sehr konzentrierten NH_3-Lösung mit SO_2 bis zur Neutralisation und Abkühlen der schwach alkalischen Fl. farblose, voluminöse Kristalle von $(NH_4)_2SO_3,H_2O$, welche etwa 1/3 Aequivalent Wasser einschließen. — SCHEITZ (*Arch. Pharm.* [3] 5, (1874) 332; *J. B.* **1874**, 213) beobachtete die Bildung dieses Salzes in längere Zeit lagernder, unbrauchbar gewordener LAMING'scher Masse aus Gasanstalten, in dem sich das darin enthaltene NH_4CNS unter Wasseraufnahme und Wärmeentwicklung oxydiert zu $(NH_4)_2SO_3$. — Ist in den Reaktionsprodukten der CLAUS-KILNS vorhanden. CARPENTER u. LINDER (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, (1904) 577; *C.-B.* **1904**, 2, 1350; *J. Soc. Chem. Ind.* **24**, (1905) 63; *C.-B.* **1905**, 1, 1284).

II. *Physikalische Eigenschaften.* — Monokline Kristalle von tafelförmigem Habitus durch Vorwalten von {001}. In der Zone der Hauptachse liegen a{100}, t{210}, p{110}; untergeordnet erscheinen das Klinodoma q{011}, die Hemipyramide o$\{11\bar{1}\}$ und das Hemiorthodoma r$\{20\bar{1}\}$. — {110}:{110} (an den Enden der Klinodiag.) = *67°0'; {210}:{210} (Enden der Klinodiag.) = 105°52'; {100}:{110} = 123°30'; {001}:{110} = *94°24'; {001}:$\{11\bar{1}\}$ = 44°58'; {001}:{011} = *142°12'; {011}:{011} (an den Enden der Hauptachse) = 104°24'; {001}:{100} = 97°59'; {001}:$\{20\bar{1}\}$ = 49°52'; {111}:{111} (klinodiagonale Polkante) = 107°33'. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 18' ab. Aehnliche Winkel fand RAMMELSBERG (*Neueste Forschungen, Leipzig* **1857**, 26) an einem Salze, welches er für $NH_4HSO_3,2H_2O$ hielt. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **12**, (1857) 25; *J. B.* **1857**, 117). —

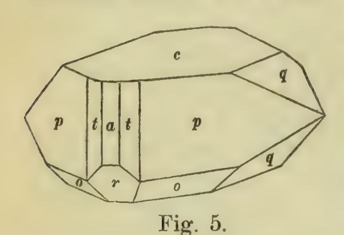


Fig. 5.

Nach MARIGNAC nicht zerfließlich; nach MUSPRATT sehr zerfließlich, zur Analyse ungeeignet (vgl. oben). Nach RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 227) große wasserhelle, prismatische Kristalle, die sich monatelang in mit Korkstopfen verschlossenen Gläsern hell erhielten. — Zerfließt an der Luft infolge Abgabe von NH_3 und Umwandlung in das sehr zerfließliche $(NH_4)_2S_2O_5$ (vgl. dieses, S. 650). Wird bei längerem Liegen in trockener Atmosphäre wasserfrei (vgl. Darst.) ohne Verlust von NH_3. DIVERS u. OGAWA. — Oxydation an der Luft vgl. unter *chemischem Verhalten*, S. 649. — Schmeckt frisch, stechend und schweflig, FOURCROY u. VAUQUELIN (*Crell. Ann.* **1800**, 2, 415); schmeckt kaustisch und unangenehm. MUSPRATT.

Bildungswärme: $(NH_4)_2SO_3$ (fest) + H_2O (flüssig) = $(NH_4)_2SO_3,H_2O$ (fest) ... + 3.820 Kal.; $(NH_4)_2SO_3$ (fest) + H_2O (fest) = $(NH_4)_2SO_3,H_2O$ (fest) ... + 3.390 Kal.; DE FORCRAND (*Compt. rend.* **100**, (1885) 244; *J. B.* **1885**, 204).

III. *Chemisches Verhalten.* — Reagiert stark alkalisch. MUSPRATT. — Geht an der Luft langsam in $(NH_4)_2SO_4$ über, MARIGNAC; ebenso durch Entwässern und Ueberleiten von Luft. LACHOMETTE (*C.-B.* **1889**, 485). Oxydiert sich an der Luft in trockenem Zustande bedeutend rascher als in feuchtem. Kann ohne Oxydation getrocknet werden mittels Kaolin (nach der Methode von RECOURA). HARTOG (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1794; *J. B.* **1887**, 393). Das von DE FORCRAND dargestellte, noch $^1/_3$ Aequivalent Wasser enthaltende Salz (vgl. Darst.) ist beständiger und weniger oxydabel als $(NH_4)_2SO_3,H_2O$, da es eine um 1.02 Kal. größere Bildungswärme hat. HARTOG. — Zerfließlichkeit an der Luft vgl. unter *physikalischem Verhalten*, S. 648. — Beim Erhitzen entweicht Wasser, dann viel NH_3, hierauf sublimiert der Rest ohne Bildung von H_2SO_4 als seidenartiges saures Salz. FOURCROY u. VAUQUELIN; MUSPRATT. — Beim allmählichen Erhitzen in einem Strom von trockenem Stickstoff auf ca. 120° wird $^1/_3$ des Salzes in wasserfreies $(NH_4)_2SO_3$ und $^1/_3$ in Pyrosulfit $(NH_4)_2S_2O_5$ übergeführt unter Verlust von W. und NH_3; zwischen 120 und 150° gehen diese Salze zusammen mit dem letzten Drittel des ursprünglichen $(NH_4)_2SO_3,H_2O$ in wasserfreies $(NH_4)_2SO_3$ über (welches sublimiert) unter Abgabe von SO_2 und Wasser. Die Ggw. von W. ist wesentlich, denn trockenes $(NH_4)_2S_2O_5$ sublimiert bei 150° teilweise als solches, teilweise bildet es Sulfat und Trithionat (vgl. $(NH_4)_2S_2O_5$, S. 650). Bei rascherem Erhitzen in offener Röhre werden die Resultate von MUSPRATT erhalten, da hierbei das W. rascher ausgetrieben wird. DIVERS u. OGAWA (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 39; *J. Chem. Soc. Trans.* **77**, (1900) 335; *C.-B.* **1900**, 1, 651). — DE FORCRAND erhielt durch mehrstündiges Erhitzen des von ihm dargestellten Hydrates (vgl. S. 648) auf 130 bis 140° im Wasserstoffstrom das Anhydrid $(NH_4)_2SO_3$. — Schwärzt Hg beim Erhitzen auf 134°, ohne Gas zu entwickeln. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* **67**, (1838) 241.) — HNO_3 entwickelt NO und SO_2. FOURCROY u. VAUQUELIN. Zersetzung durch NO vgl. S. 258. — Löst sich nur langsam in Wasser, MUSPRATT, unter Wärmbsorption in 1 T. W. von 12°; die Lsg. verliert beim Kochen NH_3. FOURCROY u. VAUQUELIN. — Lösungswärme für Kristalle von der Zus. $(NH_4)_2SO_3,H_2O$, $^1/_3H_2O$ (vgl. Darst. und Analyse) ... — 5.360 Kal. bei 8°, DE FORCRAND; für Kristalle von der Zus. $(NH_4)_2SO_3,H_2O$ ... —4.34 Kal. bei 13°, HARTOG. — Beim Auflösen von 3.567 g $(NH_4)_2SO_3,H_2O$ in HCl (1 Aequivalent = 4 Liter) werden —7.46 Kal. absorbiert. HARTOG. — Unlöslich in Aceton. EIDMANN (*Inaugural-Dissertation, Giessen,* **1899**; *J. B.* **1899**, 70). — Bildungswärme der wss. Lsg. vgl. unter $(NH_4)_2SO_3$, S. 647. — Verhalten der wss. Lsg. gegen Zn vgl. unter $(NH_4)_2S_2O_4$, S. 646; Verhalten bei der Elektrolyse vgl. unter $(NH_4)_2S_2O_5$, S. 651. — Fällt Eiweiß vollständig aus seinen Lösungen. HEINSIUS (*Pflügers Arch. Phys.* **34**, (1884) 330; *J. B.* **1884**, 1413). — Bildet folgende Doppelsalze:

$(NH_4)_2SO_3,FeSO_3$,xaq — $(NH_4)_2SO_3,3NiSO_3$,18aq
$(NH_4)_2SO_3,MnSO_3$ — $(NH_4)_2SO_3,ZnSO_3$
$(NH_4)_2SO_3,CoSO_3$,xaq — $(NH_4)_2SO_3,2CoSO_3,Co_2(SO_3)_3$,14aq.

BLOMSTRAND (*Ber.* **7**, (1874) 469). Gibt mit $(NH_4)_2PdCl_4,2H_2O$ Ammoniumpalladiumtrichlorosulfit $Pd^{Cl_3}_{SO_3}(NH_4)_3,H_2O$. ROSENHEIM u. ITZIG (*Z. anorg. Chem.* **23**, (1900) 28; *C.-B.* **1900**, 1, 504).

		MUSPRATT.				MARIGNAC.	
$2NH_3$	25.439	24.83		$2NH_3$	25.37	25.15	25.15
SO_2	47.754	47.20		SO_2	47.76	45.96	47.08
$2H_2O$	26.808	27.97	Verlust	$2H_2O$	26.87		
$(NH_4)_2SO_3,H_2O$	100.001	100.00					

		RÖHRIG (aus nach verschiedenen Methoden erhaltenem Salze).					
$(NH_4)_2O$	38.81	38.74	38.49	38.64	38.71	38.48	38.69
SO_2	47.76	47.59	47.59	47.68	47.21	47.92	47.87
H_2O	13.43	13.67	13.92	13.68	14.08	13.60	13.44
$(NH_4)_2SO_3,H_2O$	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

	Ber. für		Gef.
	$(NH_4)_2SO_3,H_2O$.	$(NH_4)_2SO_3,H_2O + {}^1/_3H_2O$.	de Forcrand.
$(NH_4)_2O$	38.81	37.14	37.50
SO_2	47.76	45.71	45.39

	Ber.	Gef. von Hartog (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1794).
NH_3	25.42	25.22

B. *Ammoniumpyrosulfit; saures Ammoniumsulfit*, $(NH_4)_2S_2O_5$. — I. *Darstellung.* — Man sättigt $(NH_4)_2SO_3$-Lösung mit SO_2 und läßt im Vakuum über konz. H_2SO_4 verdunsten. Aus der sirupdicken Lsg. schießen derbe durchsichtige und gut ausgebildete Kristalle an. Marignac. — Man leitet SO_2 in konz. NH_3-Lsg. unter gleichzeitigem Abkühlen, bis Gelbfärbung eintritt; beim Verdunsten im Vakuum über konz. H_2SO_4 setzen sich dicke Kristalle ab. De Forcrand (*Compt. rend.* **100**, (1885) 244; *J. B.* **1885**, 205); Fock u. Klüss (*Ber.* **23**, (1890) 3149); Divers u. Ogawa (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 39; *J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 335; *C.-B.* **1900**, 1, 651). — Oder man leitet feuchtes NH_3 zugleich mit feuchtem SO_2 in Aether, wobei das Salz in feinen Körnern niederfällt, die neutral reagieren und sich leicht in W. und A. lösen. Muspratt. — Kann auch durch Eindunsten seiner wss. Lsg. erhalten werden, aber nicht ohne geringe Zers. infolge Entw. von SO_2 und B. von Sulfat. — Wird auf dieselbe Weise getrocknet wie $(NH_4)_2SO_3$, H_2O (vgl. S. 648), aber indem der Exsikkator mit H_2SO_4 beschickt wird, zu welcher etwas K_2SO_3 hinzugefügt ist. Divers u. Ogawa. — Ueber B. bei dem Verfahren zur Gewinnung von NH_3 nach Carey u. Hurter (*Dingl.* **257**, (1885) 253; *J. Soc. Chem. Ind.* **4**, (1885) 281; *J. B.* **1885**, 2056) durch Einw. von $(NH_4)_2SO_4$ auf Na_2SO_4 vgl. Blattner (*Dingl.* **255**, (1885) 252; **257**, (1885) 474; *J. B.* **1885**, 2057).

II. *Physikalische Eigenschaften.* — Kristallsystem rhombisch, Marignac; a : b : c = 0.3939 : 1 : 0.4770. Fock u. Klüss. Die Kristalle sind von kurzsäulenförmigem Habitus, leicht zerfließlich und daher schwer meßbar. Das durch Kombination von {110} und {010} gebildete sechsseitige Prisma erleidet durch {011} eine Zuschärfung. — {110} : {110} = 129°20′; {110} : {010} = 115°20′; {010} : {011} = 112°0′; {011} : {011} = 136°0′. Marignac. Beobachtete Formen: b = {010}; m = {110}; q = {011}. Prismatisch nach der Vertikalebene; vorherrschend das Brachypinakoid. m : m = 44°20′; q : q = 51°0′; q : m = 81°12′. — Spaltbarkeit vollkommen nach dem Brachypinakoid; Ebene der optischen Achsen: Basis; erste Mittellinie: Achse a; $2\varepsilon = 57°$ in Glas für Natriumlicht; Dispersion der Achsen stark, und zwar $\varrho > v$. Nicht isomorph mit der Kaliumverbindung. Fock u. Klüss.

Thermochemisches. — Bildungswärme: S_2 (fest) + O_5 (Gas) + H_8 (Gas) + N_2 (Gas) = $(NH_4)_2S_2O_5$ (fest) . . . + 300.00 Kal.; S_2 (Gas) + O_5(Gas) + H_8 (Gas) + N_2 (Gas) = $(NH_4)_2S_2O_5$ (fest) . . . + 305.20 Kal.; O_5 + $(NH_4)_2S_2$ = $(NH_4)_2S_2O_5$ . . . + 5 × 46.8 Kal.; $2SO_2$ (Gas) + $2NH_3$ (Gas) + H_2O (Gas) = $(NH_4)_2S_2O_5$ . . . + 80.00 Kal.; $2SO_2$ (64 g in 4 l W.) + $(NH_4)_2O$ (26 g in 2 l W.) . . . + 2 × 29.56 Kal.; $2SO_2$ (64 g in 4 l W.) + $2(NH_4)_2O$ (26 g in 2 l W.) . . . + 25.0 Kal. Die Wärmeentwicklung bei unmittelbarem Zusatz von NH_3 zu der wss. Lsg. beträgt: $(NH_4)_2S_2O_5$ (1 Mol. in 12 l W.) + $(NH_4)_2O$ (1 Mol. in 2 l W.) = $2(NH_4)_2SO_3$ (verd.) . . . + 20.740 Kal. (berechnet: 21.240 Kal.; aus der Uebereinstimmung geht hervor, daß in Lösung nur das Metasulfit enthalten ist mit Ausschluß des wasserhaltigen Bisulfites). De Forcrand (*Compt. rend.* **100**, (1885) 244; *J. B.* **1885**, 205). — Lösungswärme bei 8° für 1 T. Salz in 60 T. W. −6.38 Kal. de Forcrand.

III. *Chemisches Verhalten.* — Die Kristalle geben an der Luft SO_2 ab und zerfließen. Marignac. Sie verlieren an der Luft die Hälfte an SO_2 und oxydieren sich dabei leicht zu $(NH_4)_2SO_4$, Muspratt; infolgedessen lassen sie sich sehr schwierig trocknen (vgl. oben). De Forcrand. Aeußerst zerfließlich und zersetzlich. Divers u. Ogawa — Beim Erhitzen im zu-

geschmolzenen Rohr auf ungefähr 150° sieben Stunden lang tritt Zersetzung ein in $(NH_4)_2SO_4$, H_2SO_4 und Schwefel. Barbaglia u. Gucci (*Ber.* **13**, (1880) 2325). — Vollkommen trockenes $(NH_4)_2S_2O_5$ sublimiert bei 130 bis 150° ohne Zweifel unverändert (unter intermediärer Dissoziation); bei Ggw. geringer Mengen Feuchtigkeit (wie sie bei der großen Zerfließlichkeit des Salzes stets vorhanden sind) findet teilweise Zerfall in Sulfat und Trithionat statt. Infolge Zers. des Trithionats durch Feuchtigkeit bilden sich auch Tetrathionat, S und SO_2. Sulfit und Thiosulfat entstehen nicht. Divers u. Ogawa (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 335). — Schwärzt Hg beim Erhitzen auf 134°, ohne Gas zu entwickeln. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* **67**, (1838) 241). — In W. leichter lösl. als das normale Sulfit. Divers u. Ogawa. — In konz. wss. Lsg. dem zerstreuten Lichte und zeitweilig der Luft ausgesetzt, geht es unter Fällung von S in Sulfat mit kleinen Mengen Thiosulfat über; im Dunkeln und bei Luftabschluß tritt keine Veränderung ein. Rochleder (*Ber. Wien. Akad.* **22**, (1856) 289; *J. B.* **1856**, 291). — Mit überschüssigem NH_3 versetztes $(NH_4)_2SO_3$ ist bei Abschluß von Sauerstoff beständig; das saure Salz verändert seinen Titer am Licht. Beide Salze verwandeln Jod in Ammoniumjodid oder Jodwasserstoffsäure; bleibt letztere Säure im freien Zustande, so wird auch S ausgeschieden. Stas (*Unters. über Atomgew.* **143**). — Mit Zn fällt ein weißer Nd. von $ZnSO_3,2NH_3$ aus, unter B. von Ammoniumhydrosulfit (vgl. dieses, S. 646). Prudhomme (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 326; *J. B.* **1899**, 419). — Bei der Elektrolyse der ammoniakalischen Lsg. entsteht $H_2S_2O_3$. Halphen (*J. Pharm. Chim.* [5] **29**, (1894) 371; *C.-B.* **1894**, 1, 948). — Ist unlöslich in Aceton. Eidmann (*Inaug.-Dissertation, Giessen*, **1899**; *J. B.* **1899**, 70). — Ueber Doppelsalze mit Na_2SO_3 vgl. Bd. II, 1, S. 344.

		Muspratt.				Marignac.	
$2NH_3$	18.963	18.16	18.46	$(NH_4)_2O$	28.89	28.59	
$2SO_2$	71.074	70.99	69.87	$2SO_2$	71.11	68.88	69.44
H_2O	9.96	10.85 Verl.	11.67 Verl.				
$(NH_4)_2S_2O_5$	99.997				100.00		

	Ber. für		Gef.
	$(NH_4)_2S_2O_5$	$(NH_4)_2S_2O_3,{}^1/_{12}(NH_4)_2SO_4,{}^2/_5H_2O$	de Forcrand.
$(NH_4)_2O$	28.89	28.42	27.94
SO_2 (frei)	35.55	32.29	32.49
SO_2 (total)	71.11	64.58	64.53
S (total)	35.55	33.64	33.63

Nach Röhrig (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 217; *Ber.* **21**, (1888) R. 396) hat das Salz analoge Zus. wie die sauren Alkalisulfite.

3. Salze der H_2SO_4 und $H_2S_2O_8$.

A. *Ammoniumsulfat.* a) $(NH_4)_2SO_4$. (*Normales Salz*). — Glauber's *geheimer Salmiak, Sal ammonium secretum Glauberi.*

I. *Vorkommen.* — In der Natur als Mascagnin an Vulkanen (Aetna, Vesuv) und Borsäurefumarolen (Toskana). Karsten (*Mineral-Tabellen* **1800**, 40, 75). Popp (*Ann. Suppl.* **8**, (1872) 5. — Findet sich auch reichlich im Erdboden in der Nähe von Lagunen. — Vork. im Anthracit vgl. Storer (*Am. Chemist* 7, (1876) 95). — Vgl. unter NH_3, d. Bd., S. 197.

II. *Bildung.* — Vgl. unter NH_3, d. Bd., S. 199. — $(NH_4)_2SO_4$ setzt sich beim Verbrennen von pensylvanischem Anthracit in der Abzugsröhre des Ofens ab. Crenshaw (*Chem. N.* **34**, (1876) 190; *J. B.* **1876**, 1155). Tritt als Reaktionsprod. im Claus-Kiln auf. Carpenter u. Linder (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, (1904) 577; *C.-B.* **1904**, 2, 1350). — Bildet sich aus Imidosulfonsäure bei längerem Kochen mit W., bedeutend rascher bei Ggw. von HCl, schon in der Kälte durch Zusatz von $KClO_3$ oder HNO_3. Berglund (*Bull. soc. chim.* [2] **29**, (1878) 422; *J. B.* **1878**, 210).

III. *Darstellung.* 1. *Durch Neutralisieren von wässrigem NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ mit H_2SO_4.* — Vgl. a. HILLS (*Engl. Pat.* 3257 (1878); *Chem. Ztg.* **1879**, 493; *J. B.* **1879**, 354); WALLACE (*Engl. Pat.* 3694 (1878)); BROWN (*Ber.* **12**, (1879) 307); SPENCE u. KLINGWORTH (*Chem. Ind.* **1879**, 285). — Zur Darst. aus dem Gaswasser wird daraus NH_3 mit CaO ausgetrieben und in H_2SO_4 aufgefangen (vgl. d. Bd., S. 204; ferner auch LOUGHLIN (*Am. Chemist* **6**, (1875) 170; *J. B.* **1875**, 1070), oder auch das Gaswasser wird direkt mit H_2SO_4 versetzt und eingedampft. Im letzteren Falle muß das durch theerige Bestandteile braun gefärbte Salz durch Umkristallisieren (Filtrieren durch Tierkohle) gereinigt werden; man reinigt auch durch Trocknen auf heißen Chamottesteinplatten, wobei die theerigen Bestandteile zersetzt werden, während $(NH_4)_2SO_4$ nicht angegriffen wird und nach dem Umkristallisieren vollständig rein ist. — Darst. aus Gaswasser mittels $CaSO_4$, $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, oder rohem, aus Kaolin bereitetem Alaun vgl. WAGNER (*Chem. Techn.* **1886**, 337); HENNEBUTTE u. MANARD (*C.-B.* **1880**, 336); DE LA MARTELLIÈRE (*Chem. Ztg.* **1881**, 128; *J.B.* **1881**, 1269). Vgl. a. YOUNG (*Engl. Pat.* 1310 (1880); *Ber.* **15**, (1881) 1017). — Darst. aus auf anderen technischen Wegen gewonnenem NH_3 vgl. d. Bd., S. 204. — L'HOTE (*Compt. rend.* **76** (1873) 1085; *J. B.* **1873**, 1021) empfiehlt, Abfälle von Häuten und Haaren usw. mit einer Lsg. von NaOH in der 9- bis 10-fachen Menge W. in der Kälte zu behandeln und nach dem Lösen oder Auflockern der organischen Masse zu dem Gemisch soviel $Ca(OH)_2$ hinzuzufügen, daß ein dicker Teig entsteht; dieser wird in eisernen Retorten erhitzt und das frei werdende NH_3 in H_2SO_4 geleitet. — ROCHE (*Ber.* **6**, (1873) 1138) verwendet die bei der Dest. der bituminösen Schiefer erhaltenen ammoniakalischen Wässer, indem er diese mit den theerigen Prodd. neutralisiert, welche bei der Behandlung der rohen oder schon destillierten Schieferöle erhalten werden. Nach dem Abheben des in den neutralen Fll. an der Oberfläche abgeschiedenen Theeres dampft man zur Kristallisation ein. — SILLIMAN (*Am. Chemist* **5**, (1875) 251; *J. B.* **1875**, 1070) benutzt Kuchen von sauren Alkalisulfaten zur Absorption von NH_3 aus Leuchtgas, aus Destillationsprodd. von tierischen Substanzen u. a. Vgl. a. Engl. Pat. 19530. — Nach FOGARTY (*J. B.* **1888**, 2835) werden die aus mit Luft und Dampf gemischtem Generatorgas durch Erhitzen in Retorten mit Kohle und Alkali entstehenden Cyanide und Cyan durch den Dampf zersetzt und durch Einw. des nun in den Gasen vorhandenen NH_3 und CO_2 auf Gips $(NH_4)_2SO_4$ neben $CaCO_3$ erhalten. — Darst. aus dem Stickstoff der Bruch- und Grünlandsmoore vgl. GROUVEN (*D. R.-P.* 2709 (1878); *Ber.* **11**, (1878) 2034); aus Torfmoor vgl. GROUVEN (*D. R.-P.* 2709, (1878) und *Zus.-Pat.* 34086 (1884); *Ber.* **11**, (1878) 2034; **14**, (1881) 1588; **15**, (1882) 2278; **19**, (1886) R. 152). — Aus der Füllung der Gasreiniger (Laming'sche Masse) wird $(NH_4)_2SO_4$ erhalten durch Auslaugen mit Wasser; beim Eindampfen erhält man braune, stark mit NH_4CNS verunreinigte Kristalle. Zur Reinigung werden unter Zufluß von H_2SO_4 durch einen Strom von NH_3-Dämpfen Schwefelcyan und dessen Zersetzungsprodd. ausgetrieben; das gereinigte Salz wird zur Kristallisation gebracht. ESILMAN (*Chem. N.* **32**, (1875) 197; *J. B.* **1875**, 1069); vgl. a. HARCOURT u. FISON (*Ber.* **6**, (1873) 1385); KOPP (*Am. Chemist* **5**, (1875) 401; *J. B.* **1875**, 1071).

2. *Durch Zersetzung von NH_4Cl mit H_2SO_4.* — NH_4Cl wird mit 2 Aeq. H_2SO_4 bis zur vollständigen Vertreibung von HCl erhitzt und das zurückbleibende NH_4HSO_4 mit NH_3 gesättigt. MOND (*Dingl.* **253**, (1884) 440; *J. B.* **1884**, 1720).

3. *Durch Oxydation von kristallisiertem Ammoniumsulfit an der Luft.* LACHOMETTE (*D. R.-P.* 47040; *Ber.* **22**, (1889) R. 421; *J. B.* **1889**. 393). Vgl. S. 649.

4. *Durch Zersetzung von gefaultem Harn* mittels $CaSO_4$, Na_2SO_4 oder $FeSO_4$. — Vgl. a. STEPHENS (*Engl. Pat.* 2770 (1871); *Ber.* **5**, (1872) 541).

Allgemeine technische Methoden zur Darst. und Verwendung von $(NH_4)_2SO_4$ vgl. SEIDEL (*Hofmann, Entwicklung d. Chem. Ind.*, 1. Abt., **192**).

Das rohe $(NH_4)_2SO_4$ enthält pro kg etwa 0.5 g Arsenik. FLECK (*Rep. anal. Chem.* **1884**, 251; *J. B.* **1884**, 1581). — Um im allgemeinen reines weißes Salz zu erhalten, ist es vorteilhaft, vor dem Ausschöpfen des Salzes die Mutterlauge möglichst neutral zu machen.

IV. *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Des festen Salzes.* a) *Kristallographisches.* — Wasserhelle, scharf salzig schmeckende Kristalle des rhombischen Systems; a : b : c = 0.5643 : 1 : 0.731, MITSCHERLICH (*Pogg.* **18**, (1830) 168); = 0.5635 : 1 : 0.7319, TUTTON (*J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 1049); b : a : c = 1.7722 : 1 : 1.2954. GROTH (*Tabellarische Uebersicht der Mineralien* **1898**.

S. 66). Die Kristalle zeigen unter dem Mikroskop sehr eigentümliche Formen, sind bei 0° kaum erkennbar, erscheinen bei 90° als aus zum Teil zerfressenen, silbergrauen Quadersteinen bestehenden Mauern mit blauen und braunen Rändern. Reinsch (*Ber.* **14**, (1881) 2329). — Beobachtete Flächen: {100}, {110}, {130}, {010} in der Zone der Hauptachse; {001}, {011}, {021} in der Zone der Brachydiagonale; außerdem die Pyramide {111}. — {110} : {1$\bar{1}$0} = *121°8′; {130} : {1$\bar{3}$0} = 61°8′; {1$\bar{1}$0} : {130} = 150°0′; {011} : {0$\bar{1}$1} (oben) = 107°40′; {021} : {0$\bar{2}$1} (an der Makrodiagonale) = *111°15′; {111} : {110} = 146°5′; {111} : {011} = 133°43′. — Vollkommen isomorph mit K_2SO_4. Mitscherlich; Bernhardi (*Gehl.* 8, (1806) 413); Beudant. — Die Isomorphie ergibt sich aus der großen Aehnlichkeit der Kristalle (pseudohexagonal, {110} = 121°8′) mit denen des K_2SO_4 und weiter aus dem Nachweis der kontinuierlichen Aenderung der physikalischen Eigenschaften in der Mischungsreihe beider Sulfate, was für den optischen Achsenwinkel von Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* 2, (1879) 91), für das spezifische Gewicht von Retgers (*Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 510) nachgewiesen ist. Retgers (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 29). — Steht nach morphologischen und physikalischen Eigenschaften der Kristalle zwischen Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4 und nähert sich dem Rb_2SO_4 sehr in bezug auf Löslichkeit, Molekularvolumen, Brechungsindex, Achsenverhältnis usw. Tutton (*Proc. Chem. Soc.* **19** (1903) 185; *C.-B.* **1903**, 2, 325).

b) *Spezifisches Gewicht und Volumen; Ausdehnung; Molekularvolumen.* —

Spez. Gewicht.	Forscher.
1.750	Bergemann.
1.75	Buignet.
1.76 bis 1.78	H. Kopp.
1.761 bezogen auf W. von 3.9°	Playfair u. Joule.
1.7688	H. Schiff.
1.770	Pettersson.
1.771 bezogen auf W. von 3.9°	Schröder.
1.773; 1.777 bis 1.765	Schröder (*Ber.* **11**, (1878) 2211; *J. B.* **1879**, 32).
1.766 bei 22.3°	Favre u. Valson (*Compt. rend.* **75**, (1872) 800; **77**, (1873) 803; *J. B.* **1873**, 88).
1.765 bei 20.5°	Clarke u. Wilson (*Ber.* **12**, (1879) 1398).
1.773 bei 20.0°	Spring (*Bull. Acad. Belg.* [3] **6**, (1883) 507; *Ber.* **16**, (1883) 2723; *J. B.* **1883**, 101).
1.7687	Tutton (*J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 1398).

Nach einer drei Wochen andauernden Pressung auf 20000 Atm. Druck betrug das spez. Gew. (vor der Pressung 1.773 bei 20.0°) : 1.750 bei 22.0°, nach einer zweiten Pressung unter den gleichen Bedingungen: 1.760 bei 22.0°. Spring.

Nach Spring (*Bull. Acad. Belg.* [3] **3**, (1882) 313; *Ber.* **15**, (1882) 1254; *J.-B.* **1882**, 19):

Temp.	Ausdehnung	Dichte	Temp.	Ausdehnung	Dichte
0°	1.000000	1.7763	60	1.005431	1.7667
10	1.000846	1.7748	70	1.006910	1.7641
20	1.001667	1.7734	80	1.0082[illegible]9	1.7617
30	1.002463	1.7719	90	1.009692	1.7593
40	1.003391	1.7703	100	1.011191	1.7567
50	1.004413	1.7685			

Dividiert man das spez. Gew. bei 0° durch das Molekulargewicht, so erhält man: 0.013664. Spring.

Das *spezifische Volum* erweist sich als Multiplum von 5.54; $(NH_4)_4^{15}S_2^{4}O_8^{8}$ = 27 × 5.54 = 149.58 = 2 × 74,79 (aus den Beobachtungen über das spez. Gew. ergibt sich das spez. Vol. im Mittel zu 74.7). Die „Stere" 5.54 liegt auch den Ammoniumdoppelsalzen zugrunde; für diejenigen mit $6H_2O$ gilt: $(NH_4)_4^{15}R_2^{4}S_4^{8}O_{16}^{16}, H_8^{4}O_4^{4}, H_{16}^{16}O_8^{8}$ = 75 × 5,54 = 416.28 = 2 × 208.14 (beobachtetes spez. Vol. im Mittel = 208.4). Schröder (*J. prakt. Chem.* [2] **22**, (1880) 437).

Das *Molekularvolum* beträgt = 75.8, Clarke (*Constants of Nature, Smithsonian Contributions to knowledge, Washington*, 1873); Long (*Wied. Ann.* **9**, (1880) 613; *J. B.* **1880**, 73); = 73.13, Spring (*Bull. Acad. Belg.* [3] **3**, (1882) 313; *Ber.* **15**, (1882) 1254; *J. B.* **1882**, 20); = 74.63, Tutton (*J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 1398). — *Volum* von 1 Aequivalent $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2} = \frac{66}{1.766}$ = 37.4 ccm. Favre u. Valson (*Compt. rend.* **77**, (1873) 803; *J. B.* **1873**, 88).

c) *Brechungsindex.* — Durchschnittlicher Brechungsindex für Natriumlicht: 1.5256; mittleres Brechungsäquivalent für das kristallisierte Salz: 39.06, für das in W. gelöste Salz: 39.67. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 1049).

d) *Thermisches.* — *Wärmekapazität* für 1 Grammolekül $(NH_4)_2SO_4$ = 34 Kal., TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 638). — *Bildungswärme*: H_2SO_4 (fest) + $2NH_3$ (gasf.) = $(NH_4)_2SO_4$ ... + 67.6 Kal., BERTHELOT (*Annuaire pour l'an 1877 publié par le Bureau des Longitudes* 395; *J. B.* **1877**, 129); ... + 65.25 Kal., THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 449).

Lösungswärme: 1 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ + 400 Mol. Wasser bei 18° ... —2.370 Kal., + 200 Mol. Wasser ... —2.330 Kal.; die Verdünnungswärme erreicht Werte bis —0.750 Kal.; THOMSEN (*Ber.* **6**, (1873) 711; *J. B.* **1873**, 67; *Thermochem. Unters. III*, 88 u. 189; *J. prakt. Chem.* [2] **17**, (1878) 167; *J. B.* **1878**, 79). 1 T. $(NH_4)_2SO_4$ + 50 bis 100 T. Wasser ... —2.70 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, (1873) 27; *J. B.* **1873**, 78). — Lösungswärme des ersten Grammoleküls in 200 g W. ... —2.32 Kal., letzte oder theoretische Lösungswärme ... —1.45 Kal., integrale Lösungswärme ... —1.57 Kal., DEVENTER u. VAN DE STADT (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 54; *J. B.* **1892**, 190). — Beim Lösen von 1 Aequivalent $\left(= \frac{(NH_4)_2SO_4}{2} = 66\text{ g}\right)$ in 1 l W. werden bei 19.65° —0.979 Kal., bei 24.20° —0.936 Kal., bei 8.40° —0.996 Kal. absorbiert. Lösungswärme von 1 Aequivalent in 147 Aequivalenten Wasser ... —0.981 Kal.; enthält das Wasser 5 Aequivalente H_2SO_4 ... —2.471 Kal., 1 Aequivalent H_2SO_4 ... —1.977 Kal., 5 Aequivalente HCl ... —3.071 Kal., 1 Aequivalent HCl ... —3.054 Kal. — Die Volumvergrößerung von 1 l W. durch Auflösung von 1 Aequivalent (66 g) $(NH_4)_2SO_4$ beträgt 27.3 ccm., die Kontraktion von 1 Aequivalent (66 g) $(NH_4)_2SO_4$ beim Lösen in 1 l W. beträgt 10.1 ccm (ursprüngliches Volum von 1 Aequivalent (66 g) wasserfreiem $(NH_4)_2SO_4$ bei 20° = 37.4 ccm; vgl. S. 653). — Die in Wärmeeinheiten ausgedrückte innere Arbeit beim Auflösen von 1 Aequivalent (66 g) $(NH_4)_2SO_4$ ist 77.497 Kal. (hier ist die beim Auflösen von 1 Aequivalent absorbierte Wärme hinzugezählt). FAVRE (*Compt. rend.* **77**, (1873) 104); FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **77**, (1873) 803; *J. B.* **1873**, 88; ältere Angaben: *Compt. rend.* **73**, (1871) 1147; *J. B.* **1872**, 801).

e) *Löslichkeit.* α) *In Wasser.* — Löst sich in 1.3 T. kaltem Wasser, A. VOGEL (*N. Repert. Pharm.* **10**, (1861) 9; *J. B.* **1860**, 111), in 1.37 T. Wasser von 10°, MULDER (*J. B.* **1866**, 67), 1.34 T. von 16 bis 17°. v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* [2] **53**, (1866) 221; *J. B.* **1866**, 58). — 100 T. Wasser lösen bei

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
71.00	73.65	76.30	78.95	81.60	84.25	86.90	89.55	92.20	94.85	97.50

T. $(NH_4)_2SO_4$. ALLUARD (*Compt. rend.* **59**, (1864) 500; *J. B.* **1864**, 94). — 200 Mol. Wasser lösen bei 0° 19.2 Mol. $(NH_4)_2SO_4$, bei 30° 31.3 Mol. $(NH_4)_2SO_4$. MULDER (*Biedragen tot de Geschiedenis enz. 60; Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 54). — 100 g Wasser lösen bei 8.2° 73 g $(NH_4)_2SO_4$. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 1049; *C.-B.* **1903**, 2, 651). — Die Konzentrationszunahme pro Grad in wss. Lsg. beträgt 0.07; die relative Konzentrationszunahme 0.0035. VAN DEVENTER und VAN DE STADT (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 54). — Aus einem Gemisch von NH_4Cl und $(NH_4)_2SO_4$ lösen 100 T. Wasser unabhängig von dem Mengenverhältnis der beiden im Ueberschuß vorhandenen Bestandteile bei 21.5° 26.8 g NH_4Cl und 46.5 g $(NH_4)_2SO_4$. Bei Gemischen von $(NH_4)_2SO_4$ mit K_2SO_4, $CuSO_4$ oder $ZnSO_4$ ist die gesättigte Lsg. in ihrer Zusammensetzung abhängig von dem Mengenverhältnis der beiden im Ueberschuß vorhandenen Salze, indem eine Verdrängung des einen Bestandteiles durch den anderen stattfindet. RÜDORFF (*Ber.* **6**, (1873) 484; *J. B.* **1873**, 37). Löslichkeit der Mischungen von $(NH_4)_2SO_4$ mit K_2SO_4, vgl. Bd. II, 1, S. 52.

β) *In Alkohol, Aceton, NH_3-Lsg.* — Unlöslich in absolutem Alkohol. Löslich in 500 T. Alkohol vom spez. Gew. 0.872, in 62.5 T. vom spez. Gew. 0.905, ANTHON (*J. prakt. Chem.* **14**, (1838) 125); in 217.4 T. Alkohol von 66.8 Gewichtsproz. (D. = 0.88) bei 24.3°. POHL (*J. prakt. Chem.* **56**, (1852) 219). Beim Auflösen von $(NH_4)_2SO_4$ in Gemischen von Alkohol und Wasser trennen sich bei bestimmten Konzentrationen die Fll. plötzlich in zwei Schichten. Mit wachsender Temp. nimmt in der oberen Schicht der Gehalt an W. und $(NH_4)_2SO_4$ ab, an Alkohol zu, während in der unteren Schicht nahezu konstant ein einfaches molekulares Verhältnis der drei Be-

standteile besteht, so daß hier eine chemische Verb. von $(NH_4)_2SO_4$, Wasser und Alkohol vorzuliegen scheint. TRAUBE u. NEUBERG (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 509; *J. B.* **1887**, 160). — Unlöslich in Aceton. EIDMANN (*Inauguraldissertation. Giessen*, **1899**; *J. B.* **1899**, 70). — Sehr leicht löslich in gesättigten NH_3-Lösungen. GIRAUD (*Bull. soc. chim.* **43**, (1885) 552; *C.-B.* **1885**, 530).

2. *Der wässrigen Lösung.* a) *Spezifisches Gewicht und Volum*; *Molekularvolum.* — *Spez. Gew.* der bei 15° gesättigten Lsg. = 1.248, MICHEL u. KRAFT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **41**, (1854) 471; *J. B.* **1854**, 296); $D.^{20}{}_4$ der 35 %igen wss. Lsg. = 1.2030, TUTTON (*J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 1049).

Spez. Gew. und Gehalt der Lsgg. bei 19° nach SCHIFF (*Ann.* **108**, (1858) 338; **110** (1859) 74):

% $(NH_4)_2SO_4$	Spez. Gew.	% $(NH_4)_2SO_4$	Spez. Gew.	% $(NH_4)_2SO_4$	Spez. Gew.
1	1.0057	15	1.0862	29	1.1670
2	1.0115	16	1.0920	30	1.1724
3	1.0172	17	1.0977	31	1.1780
4	1.0230	18	1.1035	32	1.1836
5	1.0287	19	1.1092	33	1.1892
6	1.0345	20	1.1149	34	1.1948
7	1.0403	21	1.1207	36	1.2060
8	1.0460	22	1.1265	38	1.2172
9	1.0518	23	1.1323	40	1.2284
10	1.0575	24	1.1381	42	1.2402
11	1.0632	25	1.1439	44	1.2522
12	1.0690	26	1.1496	46	1.2644
13	1.0747	27	1.1554	48	1.2766
14	1.0805	28	1.1612	50	1.2890

Dichte einer 4 %igen Lsg. bei 16.3° = 1.0210; einer 12 %igen Lsg. bei 16.7° = 1.0675; einer 20 %igen Lsg. bei 17.5° = 1.1129; einer 50 %igen Lsg. bei 17.5° = 1.2258. Temperatur des Dichtemaximums einer 4 %igen Lsg. = —5.1°; einer 12 %igen Lsg. = —30.3°; einer 20 %igen Lsg. = —70.4°; einer 50 %igen Lsg. = —178°. DE LANNOY (*Z. physik. Chem.* 18, (1895) 462.

Spez. Gew. der Normallösung bei 20° = 1.0378, FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **75**, (1872) 801; **77**, (1873) 803; *J. B.* **1873**, 88); berechnet mittels des Dichtigkeitsmoduls für SO_4 (= 200; vgl. d. Bd., S. 545) aus der bekannten Dichte einer normalen NH_4Cl-Lsg. (= 1.0150) zu 1.0150 + 200 = 1.0350. VALSON (*Compt. rend.* **73**, (1871) 441; *J. B.* **1871**, 59).

Spezifisches Volum der normalen wss. Lsg. beträgt

bei	0°	10°	15°	20°	25°	30°
=	1.000000	1.00136	1.00241	1.00361	1.00503	1.00661.

LERCHE (*Z. physik. Chem.* 17, (1895) 630). Daselbst siehe a. über Verhältnis zwischen dem Binnendruck der Lösung und des Lösungsmittels.

Molekularvolum beträgt bei einem % Gehalt

von	1	5	10	15	20	30	40	50	100 %
=	57.2	58.4	60.3	62.3	64.1	67.4	70.7	72.9	74.5

TRAUBE (*Ber.* 25, (1892) 2532; *J. B.* **1892**, 160). — Für wss. $(NH_4)_2SO_4$-Lsgg. ergibt sich die Größe r (= Rest), welche verbleibt, wenn man nach der Auflösung vom Molekularvolum das Volum des ursprünglich zur Lösung benutzten Wassers abzieht, aus $r = a + 18M - 6B\gamma$. GROSHANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 4, (1886) 1; *J. B.* **1885**, 48).

b) *Spezifische Wärme; Molekularwärme; Wärmekapazität; thermischer Ausdehnungskoeffizient; Bildungswärme.* — Nach MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [5] 8, (1876) 410; *N. Arch. sc. phys. nat.* 55, (1876) 113; *J. B.* **1876**, 70; *C.-B.* **1876**, 290) für die Temp. 19.51°:

Zus. der Lsg.	Spez. Wärme	Molekularwärme
$(NH_4)_2SO_4$ + 15 aq	0.7385	297
$(NH_4)_2SO_4$ + 25 aq	0.8030	467.3
$(NH_4)_2SO_4$ + 50 aq	0.8789	907
$(NH_4)_2SO_4$ + 100 aq	0.9330	1802
$(NH_4)_2SO_4$ + 200 aq	0.9633	3595

Wärmekapazität der Lsgg. $(NH_4)_2SO_4,nH_2O$ bei 18° nach TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 638):

n	berechnet	THOMSEN.	MARIGNAC.
200	3577	3579	
100	1786	1785	1796
50	899	899	900

Wahrer thermischer Ausdehnungskoeffizient nach DE LANNOY (*Z. phys. Chem.* **18**, (1895) 462):

für eine 4%ige wss. Lsg. bei 50° = 0.0004379; bei 100° = 0.0007099
„ „ 12% „ „ „ „ „ = 0.000434; „ „ = 0.000682
„ „ 20% „ „ „ „ „ = 0.000414; „ „ = 0.000586
„ „ 50% „ „ „ „ „ = 0.000344; „ „ = 0.000419

Daselbst siehe auch Werte der Konstanten a und b in der Formel $V_t = V_0 (1 + at + bt^2)$ für verschieden-prozentige Lsgg.

Bildungswärme: $(2NH_3 aq, H_2SO_4 aq)$ . . . + 28.150 Kal., THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 449; *J. B.* **1880**, 113); . . . + 29.060 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, (1871) 745; *J. B.* **1871**, 89). Dieselbe steigt mit der Temperatur t nach: $SO_3,200H_2O + 2NH_4OH,200H_2O = (NH_4)_2SO_4,401H_2O$ . . . + 27.790 + 0.069 t. THOMSEN (*Ber.* **6**, (1873) 1332).

c) *Gefrierpunkt; Kryohydrate.* — Der *Gefrierpunkt* der gesättigten Lsg. liegt bei —19.05°. Gewicht des wasserfreien Salzes in 100 T. Wasser = 62.2 g. DE COPPET (*Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 239). — Kühlt man eine wss. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. ab, so scheidet sich aus: bei einem Gehalt von

	10%	20%	28.6%	40%	41.7%	41.9%	43.2% $(NH_4)_2SO_4$
bei	— 2.6°	—6.0°	—10.8°	—16.0°	—17.0°	0.0°	+19.0°
	Eis	Eis	Eis	Eis	Kryohydrat	$(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)_2SO_4$

Die Erstarrungstemp. des *Kryohydrates* (—17°) ist identisch mit der niedrigsten Temp., welche sich beim Mischen mit Eis erhalten läßt (—17.5°). Das Molekularverhältnis zwischen dem wasserfreien $(NH_4)_2SO_4$ und dem Wasser seines Kryohydrates (Wasserwert, Aquavalent) beträgt 10.2. Der % Gehalt an wasserfreiem Salz im letzterstarrten Anteil des Kryohydrates ist = 41.70 (entsprechend $(NH_4)_2SO_4,10.22H_2O$), im vorletzt erstarrten Anteil = 42.2. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [4] **49**, (1875) 210 u. 216; *Chem. N.* **31**, (1875) 49; *J. B.* **1875**, 66; *Phil. Mag.* [5] **1**, (1876) 364; *J. B.* **1876**, 52). Vgl. Sulfate, d. Bd., S. 544.

Gefrierpunktserniedrigung: 1 g $(NH_4)_2SO_4$, in 100 T. W. gelöst, gibt eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.276°, DE COPPET (*J. B.* **1871**, 30); von 0.269°, RÜDORFF (*Pogg.* **145**, (1872) 599; *J. B.* **1871**, 34); von 0.28°, RAOULT (*Compt. rend.* **98**, (1884) 510). Die Gefrierpunktserniedrigung der 1%igen wss. Lsg. beträgt 0.273°. RAOULT (*Compt. rend.* **87**, (1878) 167; *J. B.* **1878**, 55). — 75 T. $(NH_4)_2SO_4$, mit 100 T. Wasser gemischt, lassen die Temp. von 13.2° auf 6.8°, also um 6.4° sinken. RÜDORFF (*Ber.* **2**, (1869) 68). — *Molekulare Gefrierpunktserniedrigung* = 36.4°, DE COPPET; = 37.0°, RAOULT (*Compt. rend.* **98**, (1884) 510).

d) *Dampfspannung.* — Die *Maximaltension* der gesättigten Lsg. beträgt bei 20° ungefähr 14.8 mm. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, (1895) 215). — Die *Dampfspannungsverminderung* einer 1%igen wss. Lsg. beträgt 0.230 × 7.6. RAOULT (*Compt. rend.* **87**, (1878) 167; *J. B.* **1878**, 55). — *Relative Spannkraftserniedrigung* $\frac{T - T_1}{T_m} \times 1000 = 2.29$; *relative molekulare Spannkraftserniedrigung* $\frac{T - T_1}{T_m} \times 1000\ M = 302$ (m = Menge des Salzes in 100 g W.). TAMMANN (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 523; *J. B.* **1885**, 95).

e) *Kompressibilität; Steighöhe; Oberflächenspannung.* — *Relative scheinbare Kompressibilität* in 1500-, bzw. 700-moleküliger Lsg. = 0.741, bzw. 0.853; *relative molekulare Kompressibilität* in 1500-, bzw. 700-moleküliger Lsg. = 0.808, bzw. 0.887. RÖNTGEN u. SCHNEIDER (*Wied. Ann.* **29**, (1886) 165; *J. B.* **1886**, 130). — *Steighöhe* der Normallösung in einer Kapillare von ½ mm Durchmesser bei 20° = 59.7 mm. VALSON (*Ann. Chim. Phys.* [4] **20**, (1870) 361; *Compt. rend.* **70**, (1870) 1040; *J. B.* **1870**, 43). — Das der *Oberflächenspannung* proportionale Produkt aus Steighöhe und Dichte h · d beträgt in 1500-, bzw. 700-moleküliger Lsg. = 116.91, bzw. 113.99. RÖNTGEN u. SCHNEIDER. — Bezeichnet Φ die Wirkung des Salzes auf die Oberflächenspannung des Wassers, n die Konzentration, so ist $\frac{\Phi}{n} = 2.6$. SENTIS (*Compt. rend.* **118**, (1894) 1132; *J. B.* **1894**, 46).

f) *Diffusion.* — Aus der Normallösung diffundieren während 24 Stunden nach GRAHAM 0.0389 (umgerechnet auf n-Lsg.), nach LONG (*Wied. Ann.* **9**, (1880) 630) 0.0482 g $(NH_4)_2SO_4$. Die Diffusionsgeschwindigkeit (= relative Anzahl der in einem Tage aus der Normallösung diffundierten Moleküle) beträgt 724. LONG.

g) *Optisches.* — *Refraktion* der verdünnten Lsg. $\mu = 0.325$, *Molekularrefraktion* $\mu \cdot M = 42.9$. DOUMER (*Compt. rend.* **110**, (1890) 41). — Das Lichtbrechungsvermögen der Normallösung wurde von VALSON (*Compt. rend.* 76, (1873) 224; *Gazz. chim. ital.* **1873**, 134; *J. B.* **1873**, 135) aus demjenigen einer normalen K_2SO_4-Lsg. (= 0.757) und dem Modul für NH_4 (= 20) berechnet zu $0.757 + 20 = 0.777$.

h) *Elektrische Leitfähigkeit.* — Die äquivalente Leitfähigkeit von Lsgg., die im Liter enthalten:

	1/4	1/8	1/16	1/32	1/64 Aequivalente $(NH_4)_2SO_4$,
beträgt	22.6	25.0	27.2	29.2	31.2.

LENZ (*Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 710; *J. B.* **1878**, 142; aus *Mém. Acad. Pétersb.* [5] 26, Nr 3). — Spezifische Leitfähigkeit einer wss. Lsg., welche im Liter $\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$ enthält, bezogen auf Hg = 1, berechnet sich zu 0.0000077. KOHLRAUSCH (*J. B.* **1879**, 139; *Wied. Ann.* 6, (1879) 1 u. 145). — Nach ARRHENIUS (*Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes, Stockholm* **1884**; *J. B.* **1885**, 263).

Beobachteter Widerstand	Temp.	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände	Dilutions-koeff.
196	15.2			
867	15.6	1 : 5.20	1 : 4.47	1.88
4800	15.9	1 : 6.17	1 : 5.67	1.94
38500	16.1	1 : 9.88	1 : 9.29	1.96
98200	16.3	1 : 3.58	1 : 3.51	1.98

V. *Chemisches Verhalten.* a) *Des festen Salzes.* — Verknistert beim Erhitzen, schmilzt bei 140° und fängt bei 280° an sich zu zersetzen, wobei das Glas angegriffen wird. MARCHAND (*Pogg.* **42**, (1837) 556). Entwickelt bei dieser Zersetzung NH_3, dann W. und N; dann sublimiert $(NH_4)_2SO_3$ und wenig $(NH_4)_2SO_4$ ohne Rückstand. DAVY. — Beim Erhitzen bildet sich solange, bis die dickteigige Masse aufhört, NH_3 zu verlieren, NH_4HSO_4; bei stärkerem Erhitzen von NH_4HSO_4, bis das anfangs eintretende Aufblähen nachgelassen hat und sich etwa 3 g verflüchtigt haben, bildet sich Biammoniumtrisulfat, $(NH_4)_2H_4(SO_4)_3$; bei etwas niederer Temp. entsteht Tetraammoniumtrisulfat $(NH_4)_4H_2(SO_4)_3$. SCHWEITZER (*Am. Chemist* 7, (1876) 42; *J. B.* **1876**, 194). Nach JOHNSON u. CHITTENDEN ist das von SCHWEITZER erhaltene Biammoniumtrisulfat, $(NH_4)_2H_4(SO_4)_3$, ein Gemenge von 1 Mol. $(NH_4)_2S_2O_7$ und 2 Mol. NH_4HSO_4. — $(NH_4)_2SO_4$ schmilzt nicht, sondern geht in NH_4HSO_4 über. Beim Erhitzen auf 270 bis 310° im Strom von W.-Dämpfen geht die Hälfte des NH_3 über, ohne daß SO_2 auftritt. Bei Abwesenheit von W.-Dämpfen tritt Reduktion der H_2SO_4 ein. Da sich hierbei wenig N entwickelt, entsteht primär vielleicht Hydrazinsulfat. Bei einem großen Ueberschuß von H_2SO_4 wird NH_3 nicht verflüchtigt. Beim Erhitzen mit NH_4Cl in größerer Menge in wss. Lsg. oder in trockenem Zustande entweicht abwechselnd NH_3 und HCl, indem zuerst $(NH_4)_2SO_4$ in NH_3 und NH_4HSO_4 zerfällt und dieses NH_4Cl angreift; daneben bildet sich $(NH_4)_2SO_3$, wenn die Menge des NH_4Cl abnimmt. SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 629; *C.-B.* **1895**, 2, 563; **1896**, 1, 684). — Läßt sich im Vakuum weder unzersetzt destillieren noch sublimieren; geht vielmehr wie bei gewöhnlichem Druck in NH_4HSO_4 über, welches schmilzt, sich aber auch seinerseits nicht destillieren läßt. REIK (*Monatsh.* 23, (1902) 1033; *C.-B.* **1903**, 1, 386). — Zerfällt, durch eine glühende Röhre geleitet, in W., S und Stickstoff. H. DAVY.

Wird durch CO bei Glühhitze zu $(NH_4)_2SO_3$ reduziert. STAMMER (*Pogg.* **82**, (1851) 140). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit $KClO_3$ unter Feuererscheinung und Entw. von Cl, ClO_2, N und etwas Sauerstoff. SOUBERAIN. —

Zerfällt beim Abdampfen mit HCl in NH_4Cl und $(NH_4)HSO_4$. — Gibt beim Destillieren mit P_2S_5 $(NH_4)_2S_2O_3$ neben etwas Ammoniumpolysulfid; im Rückstand findet sich neben Phosphorverbb. bisweilen etwas $(NH_4)_2S_3O_6$. Spring (*Ber.* 7, (1874) 1157). Vgl. d. Bd., S. 600. — Beim Uebergießen von $(NH_4)_2SO_4$ mit SO_3 bildet sich $(NH_4)_2S_2O_7$ (vgl. dieses, S. 661). Schulze (*Ber.* 17, (1884) 2707). $(NH_4)_2SO_4$ löst sich in überschüssigem SO_3 schon bei Siedehitze des W. unter B. von $(NH_4)_2O,8SO_3$ (vgl. dieses, S. 662 und Oktosulfate, S. 553). Weber (*Ber.* **17**, (1884) 2501). — Bringt man in geschmolzenes KNO_2 sehr wenig $(NH_4)_2SO_4$, so beginnt dieses heftig zu rotieren, entzündet sich und verbrennt mit purpurvioletter Flamme unter B. von K_2SO_4, NH_3, salpetrigen Dämpfen und wahrscheinlich auch Stickstoff. Tommasi (*Chem. N.* **43**, (1881) 241; *J. B.* **1881**, 178). — Zersetzung durch NO vgl. d. Bd., S. 499.

Bei Einwirkung von Metallen unmittelbar über dem Schmelzp. erhielten Hodgkinson u. Bellairs (*Chem. N.* **71**, (1895) 280; *C.-B.* **1895**, 2, 209) folgende Resultate: Cu entwickelt NH_3 und H; hält man die Temp. unterhalb 160°, so bildet sich $CuSO_4$, während W. und $(NH_4)_2SO_3$ entweichen. Aehnlich wirken Ni und Co, geben aber weniger H und mehr Sulfit. Hg wirkt langsamer. Am lebhaftesten reagieren Ag und Pd unter B. von Ag_2SO_4 und Palladiumammoniumsalz. Ag löst sich in $(NH_4)_2SO_4$ leichter als in reiner H_2SO_4 wegen der Löslichkeit des entstehenden Salzes in dem überschüssigen $(NH_4)_2SO_4$. — Hierzu bemerkt Smith (*J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 629; *C.-B.* **1895**, 2, 563), daß Hodgkinson u. Bellairs nicht die Einw. von $(NH_4)_2SO_4$, sondern $(NH_4)HSO_4$ studiert haben, da $(NH_4)_2SO_4$ überhaupt nicht schmilzt, sondern in $(NH_4)HSO_4$ übergeht (vgl. oben).

$(NH_4)_2SO_4$ zeigt große Neigung, mit anderen Sulfaten Doppelsalze zu bilden, vornehmlich von der Zus. $SO_4 = R'''-SO_4-NH_4$ (Alaune) und $(NH_4)_2SO_4,R''SO_4,6H_2O$ ($R'' =$ Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Cd, Mg, Cu). — Die Doppelsalze $(NH_4)_2SO_4,R''SO_4,6H_2O$ haben annähernd das gleiche Molekularvolumen. Die Konst. $\frac{B}{d}$ (B = Densitätszahl, d = Dichte) ist im Mittel = 28.9. Groshans (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 4, 236; *J. B.* 1885, 251). — Ueber mineralisierende Wrkg. von $(NH_4)_2SO_4$ vgl. d. Bd., S. 542, ferner bei Klobb (*Compt. rend.* **114**, (1892) 836; **115**, (1892) 230; *J. B.* **1892**, 558 u. 795).

b) *Der wässrigen Lösung.* — Die wss. Lsg. verliert sowohl beim Kochen als auch bei gewöhnlicher Temp. NH_3. Sogar bei 0° wird beim Durchleiten eines Stromes von reinem H durch die gesättigte Lsg. dieser NH_3 entzogen; im Destillat findet sich aber keine Säure (wie dies bei NH_4Cl der Fall ist). Bei 100° sind 1.1 % dissoziiert (durch die geringe Konz. der angewandten Lsg. soll die Siedetemp. des W. nicht erhöht sein). Debbits (*Ber.* 5, (1872) 820; *J. B.* **1872**, 28). Die Dissoziation der wss. Lsg. weist Leeds (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **7**, (1874) 197; *Chem. N.* 29, (1874) 256; *Instit.* **1874**, 214; *Arch. phys. nat.* **50**, (1874) 214; *J. B.* **1874**, 100) nach durch die Tatsache, daß eine Lsg. von 45.62 T. $(NH_4)_2SO_4$ in 100 T. W. bei 50.5° sauer reagiert, während die Dämpfe alkalisch reagieren. — Die Anwesenheit von Salzen in der Lsg. vermehrt die Menge des verdampften NH_3 im Verhältnis zum verdampften W. sowohl bei gewöhnlicher als auch bei Siedetemperatur. Diese Wrkg. haben nicht nur K- und Na-Salze, sondern auch solche, die wie $SrCl_2$ und $CaCl_2$ mit NH_3 Verbb. eingehen. Debbits (*Pogg. Ergänzungsband* 7, 462; *J. B.* **1875**, 15).

Bei der Elektrolyse zerfällt wss. $(NH_4)_2SO_4$ am —Pol in H und freies NH_3; am + Pol wird (bei Anwendung von Eisenelektroden) $Fe_2(SO_4)_3$ gebildet und erst später O entwickelt. Hisinger u. Berzelius. Die Gase enthalten keinen freien Stickstoff. Bourgoin (*Bull. soc. chim.* [2] **11**, (1869) 39; **12**, (1869) 439; *J. B.* **1869**, 152). — Ueber die B. von $(NH_4)_2S_2O_8$ bei der Elektrolyse vgl. dieses, S. 662.

Aus vollkommen neutraler, gesättigter Lsg. kristallisiert $(NH_4)_2SO_4$ aus; nach Zusatz von H_2SO_4 erhält man einen kristallischen Nd. von $(NH_4)_2SO_4,H_2SO_4$. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] 4, (1895) 215). Beim Vermischen der Lsg. von je 1 Aeq. $(NH_4)_2SO_4$ (66 g) und 1 Aeq. H_2SO_4 (49 g) in 2 l W. werden 0.93 Kal. absorbiert. BERTHELOT (*Compt. rend.* 75, (1872) 208; *J. B.* **1872**, 86). — Bei Zusatz von 1 Aeq. H_2SO_4 zu neutraler $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. beobachtete BACH (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 247) eine Wärmeabsorption von 14 Kal. — Durch HCl und HNO_3 wird $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. in $(NH_4)HSO_4$ übergeführt. KANE (*Ann.* **19**, (1836) 1). Die Wärmeabsorption hierbei beträgt: $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2} + HNO_3$ ... —1.76 Kal.; $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2} + HCl$ .. —1.66 Kal. (je 1 Aeq. in 2 l W.). BERTHELOT (*Compt. rend.* **75**, (1872) 539; vgl. a. *Compt. rend.* **73**, (1871) 747 u. 1050; *J. B.* **1871**, 89). — Konz. wss. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. absorbiert HCl sehr leicht. THOMAS (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 72; *Chem. N.* **37**, (1878) 6; *J. B.* **1878**, 228). — Wird durch KNO_2 und Essigsäure sowohl in der Wärme als auch in der Kälte, auch mit verd. Essigsäure zerlegt, indem sämtlicher N als solcher frei wird. EMMERLING (*Landw. Versuchsstat.* **32**, 440; *J. B.* **1886**, 547). Vgl. a. MORITZ (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 443; *Ber.* **24**, (1891) 166). — Bei Zusatz von Alkalihydroxyd wird Wärme entwickelt: $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$ + KOH ... +1.34 Kal.; $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$ + NaOH ... +1.25 Kal. (je 1 Aeq. in 2 l W.). BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, (1871) 745).

Verhalten zu den Lösungen anderer Salze. — Ueber Lsgg. von $(NH_4)_2SO_4$ mit KNO_3 vgl. Bd. II, 1, S. 36; mit KCl vgl. Bd. II, 1, S. 97; mit K_2SO_4 vgl. Bd. II, 1, S. 52; mit NaCl und NH_4Cl vgl. RÜDORFF (*Ber.* **6**, (1873) 482 u. 643). — Zeigt Thermo- und Dichtigkeits-Neutralität gegen $NaNO_3$, aber nicht gegen Na_2CO_3 und $Na_2B_4O_7$. FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **77**, (1873) 907; *J. B.* **1873**, 90). — Mit Alkalikarbonaten findet in wss. Lsg. vollständige Zersetzung statt zu Alkalisulfat und $(NH_4)_2CO_3$, welches unter Wärmebindung zerfällt (vgl. unten). BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, (1871) 1050; *J. B.* **1871**, 96). — Gesättigte $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. löst bei 9° $CaSO_4$ nur wenig mehr als W.; eine 0.1-gesättigte Lsg. unterscheidet sich hierin noch weniger von Wasser. DROEZE (*Ber.* **10**, (1877) 330; *J. B.* **1877**, 75). — Löslichkeit von $Ca_3(PO_4)_2$ in $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. vgl. TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 348; *Chem. N.* **44**, (1881) 66; *J. B.* **1881**, 1289). — Durch Kochen mit Alkalinitrat in überschüssigem A. findet Ueberführung von $(NH_4)_2SO_4$ in NH_4NO_3 statt. C. ROTH (*D. R.-P.* 48705, (1889); 53364, (1889); *Zusatz-Pat.* 55155, (1890); *Ber.* 22, (1889) R. 782; 24, (1891) R. 426). — In gemischten Lsgg. mit Al-, Cd-, Cu-Sulfat und ähnlichen, Doppelsalze bildenden Salzgemischen findet eine vollständige gegenseitige Verdrängung aus der Lsg. statt. RÜDORFF (*Ber.* **18**, (1885) 1159; *J. B.* **1885**, 101). — Setzt sich mit K_2CrO_4 in Lsg. vollständig um. NICOL (*Phil. Mag.* [5] **17** (1884) 150; *J. B.* **1884**, 112).

Thermochemisches Verhalten beim Vermischen mit anderen Salzlsgg.: $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$ $+KNO_3$ ... —0.101 Kal.; +KCl ... 0.000 Kal.; $+\frac{K_2CO_3}{2}$ ... —3.18 Kal. (vgl. oben); $+KHCO_3$ .. — 0.12 Kal.; + Wasser .. +0.02 Kal.; $+\frac{Na_2B_4O_7}{2}$ ... —2.25 Kal. (stets je 1 Aeq. in 4 l W.), BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, (1871) 746, 747, 867, 1050; *J. B.* **1873**, 89, 96); $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2} + \frac{Na_2B_4O_7}{2}$ absorbiert nach FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **77**, (1873) 907; *J. B.* 1873, 104) ... —1.16 Kal., nach BERTHELOT's späteren Untersuchungen (*Compt. rend.* **77**, (1873) 971; *J. B.* **1873**, 104) ... —1.72 Kal. — Die von HESS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 4, (1842) 222) aufgestellte Thermoneutralität der Salze findet also nicht streng statt. BERTHELOT. — Die Zersetzungswärme durch $BaCl_2$ (1 Aeq. jedes Salzes in viel W.) beträgt ... +2.776 Kal., FAVRE (*Compt. rend.* **73**, (1871) 720); ... +3.279 Kal., FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **74**, (1872) 1025); ... +2.942 Kal. bei 19.65°; wenn die Lsg. noch KCl enthält ... +2.728 Kal. bei 19.75°. FAVRE (*Compt. rend.* **77**, (1873) 104).

Fällt Eiweiß vollständig aus seinen Lsgg. Vgl. HEINSIUS (*Pflüger's Arch. Physiol.* **34**, 330; *J. B.* **1884**, 1413). Eignet sich vortrefflich zur fraktionierten Fällung der Eiweißstoffe. KAUDER (*Arch. exp. Path.* **20**, 411; *J. B.* **1886**, 1791).

VI. *Anwendung.* — Dient zur Darst. von NH_3, anderer NH_4-Salze und von Ammoniakalaun. — Findet Verwendung als Düngermittel, vgl. DÉHERAIN (*Compt. rend.* **96**, (1883) 198; *J. B.* **1883**, 1722); BROWN (*Chem. N.* **53** (1886) 217; *J. B.* **1886**, 2104);

Maerker (*Biederm. Centr.* **18**, 724; *J. B.* **1889**, 2709; *C.-B.* **1890**, 1, 181); Maercker, Wagner (*J. B.* **1890**, 2844); Wagner (*J. f. Gasbel.* **35**, (1902) 601; *C.-B.* **1892**, 2, 983; *J. B.* **1892**, 2769); Stocklasa (*C.-B.* **1892**, 2, 589); Kirchner (*C.-B.* **1902**, 2, 763; *Deutsche Landw. Presse* **1901**, 171). — Ueber den schädlichen Einfluß auf die phanerogamen Pflanzen vgl. Takabayashi (*Imper-Univ. College of Agriculture. Bullet.* **3**, 265; *C.-B.* **1897**, 1, 874). — Ueber die Wrkg. auf die Nachfrucht vgl. Kloepfer (*Fühling's Landw. Ztg.* **1901**, 154; *C.-B.* **1902**, 2, 765). — Anwendung zur Reinigung der H_2SO_4 von Stickoxyden vgl. d. Bd., S. 499. — Wird in den Gärungsgewerben verwendet; ferner für künstliche Kältemischungen, vgl. S. 656.

			Mitscherlich.	Ure.	Kühn.
$2NH_3$	34	25.76			
SO_3	80	60.61			59.66
H_2O	18	13.64	13.58	13	
$(NH_4)_2SO_4$	132	100.00			

Kühn (*Arch. Pharm.* [2] **50**, 284). — Berzelius u. Kirwan fanden der Formel $(NH_4)_2SO_4,H_2O$ entsprechende Zahlen.

b) *Saure Salze.* α) $(NH_4)_3H(SO_4)_2$. (*Dreiviertelgesättigtes Ammoniumsulfat*). — Von Mitscherlich (*Pogg.* **39**, (1836) 198) bemerkt. — Dünne, nicht zerfließliche Blättchen des monoklinen Systems. Die Kristalle zeigen tafelförmigen Habitus durch Vorwalten von {001}; außerdem {100}, {111}, {113}, {11$\bar{1}$} und das Klinodoma {011}. — {001}:{113} = 138°1′; {001}:{111} = *113°50′; {001}:{11$\bar{1}$} (über {111}) = 77°9′; {111}:{111} (klinodiagonale Polkante) = *75°4′; {11$\bar{1}$}:{11$\bar{1}$} (klinodiagonale Polkante) = 65°0′; {001}:{100} = *102°6′; {001}:011} = 111°7′; {100}:{111} = 122°2′; {100}:{011} = 94°20′; {100}:{11$\bar{1}$} = 64°37′. — Enthält 63.45% SO_3 (ber. 64.78% SO_3). Marignac (*Ann. Min.* [5] **12**, 38; *J. B.* **1857**, 134).

		Marignac.
$3(NH_4)_2O$	31.58	
$4SO_3$	64.78	63.45
H_2O	3.64	
$(NH_4)_6H_2(SO_4)_4$	100.00	

β) $(NH_4)HSO_4$. (*Saures Ammoniumsulfat, Ammoniumbisulfat, Halbgesättigtes Ammoniumsulfat*). — Man löst $(NH_4)_2SO_4$ in heißer konz. H_2SO_4 und läßt erkalten. Ueber Bildung beim Erhitzen von $(NH_4)_2SO_4$ vgl. dort, S. 657. — An den über leuchtenden Gasflammen aufgehängten Rauchschalen, ebenso an lange in Gebrauch gewesenen Wasserbädern der chemischen Laboratorien bildet sich ein Beschlag, welcher nach Ulex (*Schilling's J. f. Gasbel.* **1870**, 537) aus $(NH_4)HSO_4$, nach Přiwoznik (*Dingl.* **213**, (1874) 223; *J. B.* **1874**, 213; *Ber.* **25**, (1892) 2676) aus $(NH_4)_2SO_4$ besteht. Dieses bildet sich bei den Gasflammen im Flammenkegel und außerhalb des Flammenmantels, ferner auch an der Basis der Flamme. Die starken Salzbeschläge an den Wasserbädern enthalten auch $(NH_4)HSO_4$ und etwas NH_4Cl. Přiwoznik. (Vgl. a. d. Bd. S. 493, unter 6).

Wenig zerfließliche, lange rhombische Prismen. In den Kombinationen herrschen die Pinakoide {100} und {010} vor, deren Kanten durch {110} schwach abgestumpft sind. Nach oben sind sie durch das Brachydoma {011} begrenzt. — {110}:{110} = 117°0′; {100}:{110} = *148°30′; {010}:{011} = *126°38′; {011}:{011} = 106°44′; {110}:{011} = 108°10′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 20′ ab. Marignac. — Nach Link (*Crell. Ann.* **1796**, 1. 25) dünne Rauten oder Schuppen von saurem und bitterlichem Geschmack und in 1 T. kaltem W. löslich. — Nach Schiff (*Ann.* **107**, (1858) 83) körnige Kristallmasse von 1.787 spez. Gewicht. — Isotrimorph mit $KHSO_4$. Grossner (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 381; *C.-B.* **1904**, 2, 584).

Bildungswärme: H_2SO_4 (1 Vol. Säure + 1 Vol. W. bei 15°) + NH_3 (in 2 l W.) = $(NH_4)HSO_4$ . . . + 13.6 Kal., Berthelot u. Thomsen (*Annuaire pour l'an 1877 publié par le Bureau des Longitudes*, 395; *J. B.* **1877**, 134); (NH_3aq,H_2SO_4aq) . . . + 13.370 Kal., Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 449; *J. B.* **1880**, 113). Wärmetönung bei B. der wss. Lsg. aus $(NH_4)_2SO_4$ und H_2SO_4 vgl. S. 659, oben.

Die äquivalente Leitfähigkeit beträgt für Lsgg., die im Liter enthalten:

$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$ Aeq. $(NH_4)HSO_4$,
= 65.2	73.7	79.2	87.7	98.1.

Lenz (*Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 710; aus *Mém. Acad. Pétersb.* [5] **26**, Nr. 3; *J. B.* **1878**, 142).

Verliert beim Erhitzen im Luftstrom auf 250 bis 300° W. und etwas H_2SO_4, so daß Produkte mit höchstens 74.44% SO_3 (Pyrosulfat = 75.47% SO_3) erhalten werden. SCHULZE (*Ber.* **17**, (1884) 2708). — Wird beim Erhitzen in NH_3-Atmosphäre fest, schmilzt aber sofort wieder unter Abspaltung von NH_3, wenn man das Einleiten des letzteren unterbricht. Bei 430 bis 450° wirkt NH_3 reduzierend, nach: $3(NH_4)HSO_4 + NH_3 = 2NH_3 + 3SO_2 + 6H_2O + N_2$. SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 629; *C.-B.* **1895**, 2, 563). — $(NH_4)HSO_4$ verändert alle Gläser beim Erhitzen, indem es ihnen das Alkali mehr oder weniger vollständig entzieht. Alkalisulfate werden beim Erhitzen mit $(NH_4)HSO_4$ unter teilweiser Verflüchtigung der Alkalisalze in saure Sulfate übergeführt. LACHAND u. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 603; *J. B.* **1892**, 2743). — Unlöslich in Aceton. EIDMANN (*Inaug.-Dissertation, Giessen,* **1899**; *J. B.* **1899**, 70). — Fällt Eiweiß aus seinen Lsgg., aber nicht vollständig. HEINSIUS (*Pflüger's Arch. Phys.* **34**, 330; *J. B.* **1884**, 1413; *C.-B.* **1884**, 643). — Ueber Oxydation und Sulfonierung organischer Substanzen durch $(NH_4)HSO_4$ vgl. LACHAND u. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] 7, (1892) 649).

Die wss. Lsg. gibt beim Kochen nur äußerst geringe Mengen NH_3 ab. DEBITTS (*Ber.* **5**, (1872) 820).

		MARIGNAC.
$(NH_4)_2O$	22.61	21.53
$2SO_3$	69.56	69.42
H_2O	7.83	
$(NH_4)HSO_4$	100.00	

SCHIFF findet den berechneten Wert von 82.90% SO_4.

B. *Ammoniumpyrosulfat.* $(NH_4)_2S_2O_7$. — Gepulvertes $(NH_4)_2SO_4$ absorbiert in der Kälte den Dampf von SO_3 sehr langsam und wenig; die Verb. schmilzt bei höherer Temp. und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen wie $(NH_4)HSO_4$. H. ROSE (*Pogg.* **38**, (1836) 122). — Beim Uebergießen von $(NH_4)_2SO_4$ mit fl. SO_3 bildet sich unter starker Erhitzung eine durchscheinende Masse, die in amorphe Stücke von sehr reinem $(NH_4)_2S_2O_7$ übergeht, wenn man das überschüssige SO_3 im Wasserbade vertreibt (vgl. unter Pyrosulfate, S. 490). H. SCHULZE (*Ber.* **17**, (1884) 2705; *J. B.* **1884**, 344). — Läßt sich auch nach der von SCHIFF (*Ann.* **126**, (1863) 168) für $K_2S_2O_7$ (vgl. Bd. II, 1, S. 58) angewandten Methode durch Erhitzen von $(NH_4)_2SO_4$ mit Chlorsulfonsäure erhalten, nach: $(NH_4)_2SO_4 + SO_3HCl = (NH_4)_2S_2O_7 + HCl$. Man erhält hierbei eine klare, geschmolzene Masse, die zur vollständigen Entfernung der Chlorsulfonsäure so lange erhitzt werden muß, bis SO_3 zu entweichen beginnt (vgl. unter Pyrosulfate, S. 490). Das zurückbleibende $(NH_4)_2S_2O_7$ erstarrt beim Abkühlen zu einer strahlig kristallinischen Masse, die indes nie ganz chlorfrei erhalten werden konnte. H. SCHULZE. — Die bei den Pyrosulfaten der Alkalien übliche Darstellungsweise (Erhitzen der sauren Sulfate; vgl. unter Pyrosulfate, S. 490, ferner Bd. II, 1, S. 58 u. 335) läßt sich für $(NH_4)_2S_2O_7$ nicht anwenden. $(NH_4)HSO_4$ verliert zwar beim Erhitzen auf 250 bis 300° im Luftstrom W., noch bevor dieses vollständig entwichen ist, aber auch H_2SO_4, so daß Prodd. mit höchstens 74.44% SO_3 erhalten werden konnten [$(NH_4)_2S_2O_7$ = 75.47%; $(NH_4)HSO_4$ = 69.56% SO_3]. Vgl. oben. H. SCHULZE. Nach BAUM (*D. R.-P.* 40696 (1887); *Ber.* **20**, (1887) 752) kann man $(NH_4)_2S_2O_7$ aus $(NH_4)HSO_4$ darstellen durch Erhitzen in gußeisernen Gefäßen im luftleeren Raume auf 260 bis 320°; unter Atmosphärendruck entsteht $(NH_4)_2S_2O_7$ erst bei Braunglühhitze, wobei stets ein Teil unter SO_3-Entw. zersetzt wird. — Wird sich zweifellos auch aus dem Oktosulfat (vgl. S. 662) durch Erhitzen auf 100° erhalten lassen. H. SCHULZE.

Das Salz schmilzt leicht und ohne Zersetzung; beim Erkalten des Schmelzflusses erstarrt es zu einer strahlig kristallinischen Masse. Es zerfließt an der Luft sehr rasch, und aus der entstehenden Fl. scheidet sich $(NH_4)HSO_4$ in Kristallen aus.

Die alkalimetrische Bestimmung des aufgenommenen SO_3 ergab bei Prodd. verschiedener Darstellung Gehalte von 37.60 und 37.71%; ber. 37.74%. — Schwefelsäurebestimmungen an dem aus $(NH_4)_2SO_4$ und Chlorsulfonsäure dargestelltem Salze ergaben: 74.93 bis 75.91%; ber.: 75.47%. H. Schulze.

C. *Ammoniumoctosulfat, achtfachschwefelsaures Ammonium.* $(NH_4)_2O,8SO_3$. — Man bringt sorgfältig getrocknetes $(NH_4)_2SO_4$ mit reinem SO_3 in einem Knierohr in Berührung. Die Vereinigung erfolgt merklich leichter als bei K_2SO_4 (vgl. Bd. II, 1. S. 59), und schon bei Siedehitze des W. löst sich $(NH_4)_2SO_4$ unter B. von zwei Schichten in überschüssigem SO_3 auf. Die Kristalle des übersauren Ammoniumsalzes lassen sich nicht wie die des Kaliumsalzes durch wiederholtes Schmelzen, Auskristallisierenlassen und sukzessives Abgießen des überschüssigen SO_3 reinigen, weil sie immer noch merkliche Mengen SO_3 einschließen. Um das Salz möglichst rein zu erhalten, erwärmt man den Rohrschenkel, in welchem sich das zu isolierende übersaure Salz befindet, im Wasserbade ungefähr eine halbe Stunde lang auf ca. 60°, wobei das überschüssige SO_3 abdestilliert.

Angewendetes Sulfat.	Gewicht der Verb.	Aufgenommenes SO_3. Ber.	Gef.
0.343	1.582	80.92 %	78.31 %
0.8055	4.478		82.00
0.6345	3.108		79.60

Weber (*Ber.* **17**, (1884) 2497).

D. $(NH_4)_2SO_4,H_2O_2$. — Stellt man eine Auflösung von $(NH_4)_2SO_4$ in 30 %igem H_2O_2 über H_2SO_4 auf, so kristallisiert $(NH_4)_2SO_4,H_2O_2$ in schönen, durchsichtigen Tafeln und derben Prismen, welche parallele Auslöschung zeigen, aus. Die Kristalle riechen nach Ozon und verwittern langsam an der Luft, rascher im Vakuum, halten sich aber ganz gut im verschlossenen Gefäß; bei gelindem Erwärmen unter vermindertem Druck destilliert hochprozentiges H_2O_2 ab. Löst sich sehr leicht in W. mit schwach saurer Rk.; beim Auflösen ist Knistern wahrzunehmen. Willstätter (*Ber.* **36**, (1903) 1828).

1. Titration: 0.2005 g Substanz verbrauchten 18.8 ccm $KMnO_4$ (Titer: 0.004032 g = 1 ccm). — 2. Gewichtsabnahme bei 105°: 0.6105 g Substanz verloren 0.1297 g H_2O_2.

	Ber. für $(NH_4)_2SO_4,H_2O_2$	Gef. Willstätter. 1	2
H_2O_2	20.46	20.35	21.25

E. *Ammoniumpersulfat.* $(NH_4)_2S_2O_8$. — *Darstellung durch Elektrolyse von mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigter H_2SO_4.* a) *Mit Diaphragma.* — Man elektrolysiert in ähnlicher Weise wie beim Kaliumsalz (vgl. Bd. II, 1, S. 59) eine mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigte verd. H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4 auf 6 Vol. W.) an der Anode und verd. H_2SO_4 an der Kathode, unter Anwendung eines Stromes von 3 bis 3.5 Amp. und Abkühlung der Anode, mehrere Tage hindurch. Durch Verdunsten der gesättigten Lsg. im Vakuum findet Ausscheidung von zunächst langen, dünnen, anscheinend rhombischen Prismen statt, die allmählich die Form von rautenförmigen, anscheinend monoklinen Tafeln annehmen. Marshall (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 771; *J. B.* **1891**, 415). — Berthelot (*Compt. rend.* **114**, (1892) 876; *C.-B.* **1892**, 1, 773) erhielt bei Verwendung einer Stromstärke von 3 Amp., hoher Anodenstromdichte und großer Kathodenoberfläche während 15 bis 20 Stunden 40 bis 60 g reines, kristallisiertes $(NH_4)_2S_2O_8$ (Ausbeute, auf die verbrauchte Elektrizitätsmenge berechnet, = 15.5 bis 23.7 %). — Ausbeuten von durchschnittlich 65 % der dem Stromverbrauch entsprechenden Menge von $(NH_4)_2S_2O_8$ erhielt Elbs (*J. prakt. Chem.* [2] 48, (1893) 185; *C.-B.* **1893**, 2, 560) nach folgendem Verfahren: Als Kathode dient eine zylindrisch gebogene Bleiplatte, welche eine in einem Becherglase stehende poröse Tonzelle von 80 bis 100 ccm Inhalt umschließt, als Anode eine Platindrahtspirale von etwa 0.5 qcm

Oberfläche innerhalb der Tonzelle. Die Kathodenflüssigkeit besteht aus gleichen Raumteilen W. und konz. H_2SO_4, die Anodenflüssigkeit aus einer gesättigten Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ in einer Mischung aus acht Raumteilen W. und einem Raumteile H_2SO_4. Das Becherglas ist bis zum Rande in eine mit Eis gefüllte Schale eingebettet. Die Eiskühlung läßt sich vorteilhaft dadurch ersetzen, daß man an Stelle des Bleizylinders als Kathode eine von recht kaltem W. durchströmte bleierne Kühlschlange verwendet, an welche behufs Stromzuleitung ein Kupferdraht angelötet ist. Man elektrolysiert mit einem Strome von 2 bis 3 Amp., zu dessen Erzeugung bei einem inneren Widerstand der Stromquelle von rund 1 Ω etwa 8 V. Spannung erforderlich sind (näheres über die Stromquelle vgl. *Chem. Ztg.* 17, (1893), Nr. 5 und 7). Nach je drei bis vier Stunden unterbricht man die Elektrolyse, filtriert den Inhalt der Tonzelle durch Glaswolle, saugt ab und streicht den Trichterinhalt auf poröse Tonplatten, während man das Filtrat mit $(NH_4)_2SO_4$ sättigt, die klare Lsg. von überschüssigem $(NH_4)_2SO_4$ in die Tonzelle abgießt und wiederum elektrolysiert. Jede Beschickung, ausgenommen die erste, liefert so 20 bis 40 g $(NH_4)_2S_2O_8$, vorausgesetzt, daß die Temp. im Inneren der Tonzelle sich stets zwischen 10 bis 20° hält, und das $(NH_4)_2SO_4$ sowie die H_2SO_4 rein sind. Die H_2SO_4 an der Kathode wird durch die einwandernden NH_4-Ionen neutralisiert und schließlich alkalisch, womit eine fast plötzliche Schwächung des Stromes eintritt, da hierdurch die Leitfähigkeit abnimmt und die elektromotorische Gegenkraft wächst; von diesem Zeitpunkte ab muß frische H_2SO_4 aufgefüllt werden. Anderseits verarmt die Anodenflüssigkeit durch Auswanderung der NH_4-Ionen an NH_3 und reichert sich durch Einwanderung von SO_4-Ionen an H_2SO_4 an; diese Veränderung wird durch die Abscheidung von $(NH_4)_2S_2O_8$ und durch die periodische Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ nicht ausgeglichen, weshalb man nach je zwei bis drei Operationen in die Anodenflüssigkeit unter Eiskühlung so viel mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigte NH_3-Flüssigkeit durch einen Trichter mit kapillarem Rohr einfließen läßt, bis sie nur noch schwach sauer reagiert; eine hierbei allenfalls eintretende Fällung besteht aus $(NH_4)_2S_2O_8$ und wird samt der Fl. in die Tonzelle gegossen. — Wegen der erwähnten Veränderung der Anodenflüssigkeit ist es unvorteilhaft, eine Füllung ununterbrochen 15 bis 20 Stunden lang zu elektrolysieren; denn die anfangs rasch vor sich gehende B. von $(NH_4)_2S_2O_8$ verlangsamt sich später, und nach drei bis fünf Stunden wird die Ausnutzung des Stromes so ungenügend, daß man zweckmäßig die Anodenflüssigkeit erneuert. — Die geringere Ausbeute bei der ersten Operation im Vergleich mit den späteren rührt daher, daß, bevor Ausscheidung von $(NH_4)_2S_2O_8$ eintritt, erst die Lsg. damit gesättigt sein muß in den weiteren Beschickungen ist dies von vornherein der Fall. — Das nach der letzten Operation noch in der Lsg. vorhandene Persulfat fällt man durch vorsichtigen Zusatz einer konz. Lsg. von Kaliumkarbonat oder -acetat. — Das so gewonnene $(NH_4)_2S_2O_8$ enthält durchschnittlich 3 bis 5 % Verunreinigungen, zum größeren Teil aus $(NH_4)_2SO_4$, zum kleineren aus Ammoniumalaun bestehend, dessen Al aus der Tonzelle stammt. Ganz rein erhält man das Salz durch Umkristallisieren aus lauem Wasser. Hierbei erleidet man bei der großen Löslichkeit von $(NH_4)_2S_2O_8$ (vgl. unten) erheblichen Verlust, da der in Lsg. bleibende Anteil infolge seiner Zersetzlichkeit fast ganz verloren geht. Um größere Mengen zu reinigen, kristallisiert man deshalb nur einen kleinen Bruchteil um, löst die reinen Kristalle in W., deckt die Hauptmenge auf einem Saugtrichter mit dieser Lsg. und trocknet sorgfältig über $CaCl_2$. — Die Ausbeute betrug bei der ersten Beschickung 34.2 %; bei den zehn folgenden: 58.2, 55.9, 76.8, 61.0, 50.7, 84.8, 68.5, 61.6, 81.5, 64.8, also im Mittel 66.4 %. Elbs.

b) *Ohne Diaphragma.* — Vgl. Darst. der Persulfate, S. 562. — Läßt sich auch ohne Diaphragma darstellen, wenn man unter Zusatz von Chromat von einer neutralen $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. ausgeht und das entstehende NH_3 durch Zusatz von H_2SO_4 möglichst neutralisiert. Die so sich ergebende Ausbeute (80 %) steht der mit Diaphragma zu erzielenden nicht nach, während die Spannung bedeutend niedriger ist (5.9 gegen 8 Volt). Müller u. Friedberger (*Z. Elektrochem.* 8, (1902), 203; *C.-B.* 1902, 2, 9).

Weiße, monokline Kristalle. — Kristallsystem: monoklin. a : b : c = 1.3001 : 1 : 1.1885; β = 76°11'. — Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, p{111}, o{$\bar{1}$11}, w{$\bar{2}$12}. — Die farblosen Kristalle sind teils dick-tafelförmig nach der Basis, teils von ver-

zerrter Ausbildung, indem eine der Pyramidenflächen vorherrscht. Die größten Individuen zeigen Dimensionen bis zu 2½ mm. Im Allgemeinen besitzen von den angegebenen Formen die Basis c, das Orthopinakoid a und die hintere Hauptpyramide o die gleiche Ausdehnung, während die vordere Hemipyramide p vielfach mehr zurücktritt und die hintere abgeleitete Hemipyramide w seltener und stets untergeordnet erscheint.

	Beobachtet:	Berechnet:
a : c = {010} : {001} =	76°11'	—
o : c = {$\bar{1}$11} : {001} =	61°46'	—
o : a = {$\bar{1}$11} : {$\bar{1}$00} =	65°53'	—
o : o = {$\bar{1}$11} : {$\bar{1}\bar{1}$1} =	88°34'	88°35½'
p : c = {111} : {001} =	50° 4'	50° 5'
p : a = {111} : {100} =	52°36'	52°36'
p : p = {111} : {1$\bar{1}$1} =	105°15'	105° 8'
w : c = {$\bar{2}$12} : {001} =	—	53°34'
w : w = {$\bar{2}$12} : {$\bar{2}\bar{1}$2} =	51°53'	52° 0'

Spaltbarkeit unvollkommen nach der Basis. Ebene der optischen Achsen die Symmetrieebene. Erste Mittellinie scheinbar ca. 18° gegen die Normale zur Basis im spitzen Winkel β geneigt. 2E ca. 70°. Dispersion kaum merklich. Fock (*Z. Kryst.* 22, (1894) 30).

Bildungswärme: $(S_2,O_8,H_8,N_2) = (NH_4)_2S_2O_8$ (fest) ... + 392.7 Kal.; $(S_2,O_8,H_8,N_2,aq) = (NH_4)_2S_2O_8$ (gelöst) ... + 383.0 Kal.; $\frac{H_2S_2O_8}{2}$ (verd.) + NH_3 (verd.) ... + 12.4 Kal., Berthelot (*Compt. rend.* **114**, (1892) 881). — Gefrierpunktserniedrigung: Für 1.4131 g $(NH_4)_2S_2O_8$, gelöst in 150.7575 g W. (D. = 1.00420), = 0.205. Molekulares Leitvermögen μ_v:

Für 1 Aeq. $(NH_4)_2S_2O_8$	auf 12.225 l	ist μ_v = 109.41
„ 1 „ „	„ 12.553 l	„ „ = 112.40
„ 1 „ „	„ 15.528 l	„ „ = 117.66
„ 1 „ „	„ 35.16 l	„ „ = 120.94

Möller (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 560).

Löslichkeit: 100 T. W. von 0° lösen 58.0 bis 58.4 T. $(NH_4)_2S_2O_8$. Marshall (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 777; *J. B.* **1891**, 416); 100 T. W. lösen bei Zimmerwärme 65 T. $(NH_4)_2S_2O_8$, Elbs (*J. prakt. Chem.* [2] 48, (1893) 185); lösl. in W. zu 58% bei 8°. Moreau (*Ap. Ztg.* **16**, 383; *C.-B.* **1901**, 2, 56). — Lösungswärme: 1 T. $(NH_4)_2S_2O_8$ und 125 T. W. bei 10.5° ... — 9.72 Kal.; 1 T. $(NH_4)_2S_2O_8$ und 75 T. W. bei 12° ... — 11.80 Kal., Berthelot (*Compt. rend.* **114**, (1892) 875; *C.-B.* **1892**, 1, 773). —

Das durch Umkristallisieren gereinigte und sorgfältig über $CaCl_2$ getrocknete Salz (vgl. oben) hält sich monatelang und wahrscheinlich auch jahrelang ohne merkliche Zersetzung. In feuchtem Zustande zersetzt es sich schon bei Zimmertemperatur unter Abgabe von stark ozonisiertem Sauerstoff, nach: $(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O = 2(NH_4)HSO_4 + O$. Elbs (*J. prakt. Chem.* [2] 48, (1893) 185; *Z. angew. Chem.* **1897**, 195). Die Zersetzung des festen oder gelösten Salzes verläuft exotherm: $(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O$ (fest) $= 2(NH_4)HSO_4 + O$ ... + 27.0 Kal.; $(NH_4)_2S_2O_8$ (gelöst) + $H_2O = H_2SO_4$ (verd.) + $(NH_4)_2SO_4$ (verd.) + O ... + 38.4 Kal.; $(NH_4)_2S_2O_8$ (gelöst) + $H_2O = 2(NH_4)HSO_4$ (verd.) + O ... + 37.1 Kal., Berthelot (*Compt. rend.* **114**, (1892) 880). — Zerfällt bei 120°. Sabanejeff (*J. russ. phys. Ges.* **30**, 403; *Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 486; *C.-B.* **1898**, 2, 764). — Durch Eintragen des festen Salzes in konz. NaOH oder durch Zusammenreiben mit festem Na_2CO_3 tritt Umsetzung zu $Na_2S_2O_8$ ein. Löwenherz (*D. R. P.* 77340; *J. B.* **1894**, 526). Vgl. Bd. II, 1, S. 335.

Die verd. wss. Lsg. entwickelt beim Erwärmen stark ozonisierten O, gibt mit einer Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ keine Fällung, beim Kochen $BaSO_4$-Ausscheidung, scheidet aus konz. K_2CO_3-Lsg. einen dicken Kristallbrei von sehr wenig löslichem $K_2S_2O_8$ aus und entwickelt mit HCl beim Erwärmen Chlor. $(NH_4)_2S_2O_8$ ist als Oxydationsmittel in neutraler, alkalischer und saurer Lösung zu verwenden: Beim Erwärmen mit einer Lsg. von Anilinsulfat entsteht Anilinschwarz; eine mit Natriumacetat versetzte Fuchsin-Lsg. wird gebleicht; mit $MnSO_4$ fällt braunschwarzes

$Mn(OH)_4$, nach: $MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O = MnO_2 + H_2SO_4 + 2(NH_4)HSO_4$. Hat die Fähigkeit, direkt OH in den Benzolkern einzuführen: o-Nitrophenol wird in alkal. Lsg. zu Nitrohydrochinon oxydiert; Salicylsäure zu Hydrochinoncarbonsäure bzw. Brenzcatechin; Oxyanthrachinon zu Alizarin; Alizarin zu Purpurin, Alizarinbordeaux, Alizarincyanin (diese Rkk. finden Anwendung in der Technik). ELBS (*Verh. d. Vers. Deutscher Naturf. u. Aerzte* **1893**, 2, 104; *C.-B.* **1894**, 2, 407; *Z. angew. Chem.* **1897**, 195). — Aus Bleiacetat-Lsg. wird nach SCHOOP PbS_2O_8 gefällt; nach ELBS u. SCHÖNHERR (*Z. Elektrochem.* 2, (1895—1896) 245; *C.-B.* **1895**, 2, 750) besteht der Nd. aus $PbSO_4$; reines $(NH_4)_2S_2O_8$ gibt mit Bleiacetat keinen Nd. — Reagiert mit Metalloxyden auf verschiedene Weisen: Bei den niederen Oxyden tritt entweder NH_3-Entw. und B. von Persulfat ein, nach: $2MOH + (NH_4)_2S_2O_8 = M_2S_2O_8 + 2H_2O + 2NH_3$, oder es entstehen Sesqui- und Peroxyde z. B. bei $Co(OH)_2$, $Pb(OH)_2$. Bei den Sesqui- und Peroxyden erfolgt entweder teilweise Oxydation des NH_3 unter N-Entw. und B. des betreffenden Metallsulfates (bei Ni_2O_3; auch bei CuO), oder B. dieses Sulfates unter Entw. von Sauerstoff (bei den Sesquioxyden von Fe, Al und bei den Peroxyden von Hg, Pt, Bi, Ce), oder es vollziehen sich völlige Peroxydationen (bei Cr- und Mn-Hydraten). SEYEWITZ u. TRAWITZ (*Compt. rend.* **137**, (1903) 130; *Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 868; *C.-B.* **1903**, 2, 546). — Gibt mit Hg in ammoniakalischer Lsg. oder mit Calomel $(NH_4)HgS_2O_8,2NH_3$, welches mit W. in $(NH_4)HgSO_5$ und $(NH_4)_2SO_4$ zerfällt (vgl. Sulfomonopersäure, S. 568, oben). TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) 1, 127; *C.-B.* **1903**, 1, 1116). — Ammoniakalische $(NH_4)_2S_2O_8$-Lsg. reagiert mit geringen Mengen $AgNO_3$-Lsg. nach: $3(NH_4)_2S_2O_8 + 8NH_3 = 6(NH_4)_2SO_4 + N_2$, indem $AgNO_3$ katalytisch wirkt. Wss. $(NH_4)_2S_2O_8$ erleidet bei Zusatz von $AgNO_3$-Lsg. infolge katalytischer Wirkung Zersetzung, nach: $8(NH_4)_2S_2O_8 + 6H_2O = 7(NH_4)_2SO_4 + 9H_2SO_4 + 2HNO_3$. Die katalytische Wirkung von Ag-Verbb. bei Ggw. von Persulfat zeigt sich auch bei der Oxydation von Indigo und Chromsalzen. MARSHALL (*Proc. Roy. Soc.* (*Edinbourgh*) **23**, 163; *C.-B.* **1901**, 1, 559). Reagiert nach TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **32**, (1902) 2, 383; *C.-B.* **1903**, 1, 616) mit $AgNO_3$ unter B. des Silbersalzes der Sulfomonopersäure Ag_2SO_5 und N-Entw. — Ein Gemisch von $(NH_4)_2S_2O_8$ mit stark saurer $KMnO_4$-Lsg. zersetzt Blut rasch unter Abscheidung einer hellbraunen Masse und einer farblosen Flüssigkeit. MOREAU (*Ap. Ztg.* **16**, 383; *C.-B.* **1901**, 2, 56). — Ueber Anwendung in der analytischen Chemie vgl. d. Bd., S. 567. — Ist das wichtigste Persulfat, da es das praktischste Ausgangsmaterial für die Darstellung der anderen Persulfate ist. MARSHALL. ELBS. Vgl. unter Persulfate, d. Bd., S. 561, und bei den einzelnen Salzen.

Ueber Bestimmung von $(NH_4)_2S_2O_8$ mit Titantrichlorid vgl. KNECHT u. HIBBERT (*Ber.* **38**, (1905) 3318; *C.-B.* **1905**, 2, 1512). Vgl. ferner d. Bd., S. 566.

	MARSHALL (*J. Chem. Soc.* **59**, (1881) 778). Gef.	Ber.	MÖLLER (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 560). Gef.	Ber.
NH_4	15.6	15.8		
SO_4 (total)	83.9	84.2	83.2; 84.0	84.2; 84.2
SO_4 (durch Titration, um den Betrag der freien Säure zu bestimmen)	42.3	43.1		
aktiver O			0.03145	0.03209 (aus 0.4573 g)
			0.0641	0.0640 (aus 0.9122 g)

Aus der Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung und der Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich die Formel $(NH_4)_2S_2O_8$. MÖLLER. Vgl. bei $H_2S_2O_8$, S. 565. — $(NH_4)_2S_2O_8$ ist isomer mit dithionsaurem Hydroxylamin, $(NH_3O)_2H_2S_2O_6$. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 485).

4. Salze der $H_2S_2O_3$ und der Polythionsäuren.

A. *Ammoniumthiosulfat, Unterschwefligsaures Ammonium.* $(NH_4)_2S_2O_3$. a) *Wasserfrei.* — Sublimiert beim Erhitzen von $(NH_4)_2SO_4$ und P_2S_5 über, neben etwas Ammoniumpolysulfid; im Rückstand findet sich neben Phosphorverbb. bisweilen etwas $(NH_4)_2S_3O_6$. Durch direktes Zusammentretenlassen von SO_3, H_2S und NH_3 erhält man $(NH_4)_2S_2O_3$ nicht; die Synthese gelingt leicht, wenn man zunächst SO_3 mit NH_3 vereinigt und das gebildete sulfaminsaure NH_4 mit H_2S zusammenbringt. Spring (*Ber.* **7**, (1874) 1157). — Bildet sich als Nebenprod. bei der Darstellung von Paranitranilin durch Behandlung einer mit NH_3 gesättigten alkoh. Lsg. von Dinitrobenzol mit H_2S und scheidet sich in wasserfreien kristallinischen Schuppen aus. Arppe (*Ann.* **96**, (1855) 113). — Durch Behandlung von Ammoniumpolysulfidlsg. mit SO_2 erhält man eine Lsg., die nach dem Eindampfen bei gelinder Temp. und darauf folgendem Verdunsten über H_2SO_4 glänzende, tafel- oder schwertförmige Kristalle von $(NH_4)_2S_2O_3$ liefert. Fock u. Klüss (*Ber.* **22**, (1889) 3099). — Eine alte Lsg. von CaS_2O_3, erhalten durch Kochen von Kalk und S mit W. und Stehenlassen der Lsg., bis sich ein großer Teil des gebildeten Pentasulfides an der Luft oxydiert hatte, wird von unll. Bestandteilen abgegossen, mit überschüssigem $(NH_4)_2CO_3$ gemischt, filtriert und einige Zeit bei 50 bis 60° der Luft ausgesetzt. Auf diesem Wege wird eine sehr konz. Lsg. von $(NH_4)_2S_2O_3$ erhalten, frei von Sulfat und anderen Salzen, die beim Eindunsten im Exsikkator eine kristallinische Masse von wasserfreiem $(NH_4)_2S_2O_3$ gibt (vgl. dagegen Rammelsberg, unter b, S. 667). Divers u. Ogawa (*J. Chem. Soc. Trans.* **77**, (1900) 336). — Bildung durch Einw. von S auf NH_3: d. Bd., S. 377; aus Ammoniumsulfiden und -polysulfiden: d. Bd., S. 628 u. S. 637; aus N_4S_4: d. Bd., S. 617; vgl. ferner bei Thiosulfaten, d. Bd., S. 574.

Kristallsystem: monoklin. a : b : c = 1.5677 : 1 : 1.3575; β = 85°26′. Fock u. Klüss (*Ber.* **22**, (1889) 3099); a : b : c = 1.5717 : 1 : 1.3500; β = 85°25′. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, 152; *J. B.* **1890**, 477; *C.-B.* **1890**, 2, 686). Beobachtete Formen: c{001}, a{100}, m{110}, o{$\bar{1}$11}, s{102}, t{10$\bar{2}$}. Die farblosen, glänzenden Kristalle sind teilweise tafelförmig nach der Basis, teilweise prismatisch nach der Symmetrieachse, indem Basis und Orthodoma t von gleicher Größe sind. An letzteren Kristallen sind häufig auch sehr stumpfe Hemipyramiden ausgebildet, so daß die Individuen, welche meist nur an einem Ende ausgebildet sind, ein spießartiges Aussehen erlangen. — Die Flächen der Hemipyramide und der Orthodomen t und s zeigen starke Rundung; die Fläche der Hemipyramide konnte daher nicht gemessen werden.

{100} : {001} = 85°26′	{$\bar{1}$11} : {$\bar{1}$11} = —
{110} : {110} = 65°14′	{$\bar{1}$11} : {100} = 65°13′
{001} : {$\bar{1}$11} = 59°53′	{001} : {10$\bar{2}$} = ca. 25°
{110} : {001} = 87°23′	{001} : {102} = ca. 23°

Gute Uebereinstimmung mit den berechneten Werten. Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Basis. Durch die Basis gesehen tritt eine Achse ca. 27° gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt aus. — Nicht isomorph mit der K-Verbindung. Fock u. Klüss. — Luftbeständig und nicht zerfließlich. Fock u. Klüss. Sehr ll. in W. Divers u. Ogawa. — Wird durch Trocknen entwässert und kann durch Erhitzen, wenn auch unter Dissoziation, sublimiert werden. Spring (*Ber.* **7**, (1874) 1157). Wenn es vollkommen trocken ist, so sublimiert es nicht unzersetzt, sondern zerfällt bei langsamem Erhitzen im trockenen N-Strom bei etwa 150° fast vollständig, indem es einen Rückstand von ungeschmolzenem (infolge von Ggw. geringer Verunreinigungen) S hinterläßt und ein Sublimat von $(NH_4)_2SO_3$, kleine Mengen NH_3 und H_2S und vielleicht etwas Trithionat bildet. Bei raschem und stärkerem Erhitzen sublimiert S unter Entw. von NH_3. Divers u. Ogawa (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 39; *J.*

Chem. Soc. Trans. **77**, (1900) 338; *C.-B.* **1900**, 1, 652). — Löslich in Aceton. EIDMANN (*Inaug.-Dissert., Giessen* **1899**; *J. B.* **1899**, 69).

Elektrolysiert man eine 17.5 % trockenes $(NH_4)_2S_2O_3$ enthaltende Lsg. in einer Zelle mit Tondiaphragma zwischen einer Blei- und Platinelektrode bei einer 15° nicht übersteigenden Temp., und beträgt die Dichte am Platin als Kathode zwischen 10 bis 40 Amp. pro dcm., so wird glatt $(NH_4)_2S$ gebildet. Wird Pt als Anode verwandt, so entstehen S, H_2SO_4, SO_2, $H_2S_3O_6$, $H_2S_4O_6$ ($H_2S_2O_6$ und $H_2S_5O_6$ treten nicht auf). Die relative Menge des S steigt schnell mit der Stromdichte; die H_2SO_4 nimmt mit steigender Stromdichte langsam zu; SO_2 bleibt auffallend konstant; $H_2S_4O_6$ nimmt ab, $H_2S_3O_6$ bald zu, bald ab. Hält man die Anodenflüssigkeit stets alkal., so steigt die Ausbeute an Tetrathionat. PIERRON (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 477; *C.-B.* **1899**, 2, 87). — Anwendung in der qualitativen Analyse: ORLOWSKY (*J. russ. phys. Ges.* **1883**, 1, 32; *Z. anal. Chem.* **1883**, 357; *Ber.* **16**, (1883) 807); CARNOT (*Compt. rend.* **102**, (1886) 621 u. 678; *J. B.* **1886**, 1948).

			FOCK u. KLÜSS.
$(NH_4)_2O$	52	35.14	34.73
S_2O_2	96	64.86	64.87; 64.27; 64.51
$(NH_4)_2S_2O_3$	148	100.00	

b) $3(NH_4)_2S_2O_3,H_2O$. — Das Filtrat von der aus CaS_2O_6 und $(NH_4)_2CO_3$ entstehenden Fällung gibt beim Verdunsten über H_2SO_4 rhombische Blättchen von der Zus. $3(NH_4)_2SO_3,H_2O$ (vgl. dagegen unter a). — Liefern beim Erhitzen W., NH_3 und ein aus S, viel $(NH_4)_2S_2O_3$ und $(NH_4)_2SO_3$ mit wenig $(NH_4)_2SO_4$ bestehendes Sublimat; zerfließen an der Luft schnell. RAMMELSBERG (*Pogg.* **56**, (1842) 298). — Wss. $(NH_4)_2S_2O_3$-Lsg. liefert beim Abdampfen weiche Nadeln oder Schuppen. HERSCHEL; ZEISE (*Schw.* **41**, (1824) 183). — Ber.: 62.34 % S_2O_2; gef.: 62.30 %. RAMMELSBERG.

B. *Ammoniumdithionat, Unterschwefelsaures Ammonium.* $(NH_4)_2S_2O_6,{}^1/_2H_2O$. — Man fällt BaS_2O_6 mit $(NH_4)_2SO_4$ und läßt das Filtrat bei gewöhnlicher Temp. verdunsten. — Undeutliche, haarförmige Kristalle von kühlendem Geschmack wie Glaubersalz. HEEREN (*Pogg.* **7**, (1826) 172). Farblose, kleine, glänzende, verfilzte Nadeln, KLÜSS (*Ann.* **246**, (1888) 193). — Kristallsystem: monoklin. Die dünnen Nadeln sind nach der Symmetrieachse verlängert; Endflächen wurden nicht beobachtet. Querflächen: a{100}, c{001} und r{$\bar{1}$01}. {100} : {001} = 85°—'; {$\bar{1}$00} : {$\bar{1}$01} = 66°30' (beob.). Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene {010}. Auslöschungsrichtung des Lichtes parallel den Kanten der Kristalle. FOCK (*Ann.* **246**, (1888) 195). — Verliert beim Erhitzen 18.44 % W., dann SO_2; der nun erst schmelzende Rückstand zersetzt sich bei weiterem Erhitzen wie $(NH_4)_2SO_4$. HEEREN. — Wird nach dreistündigem Erhitzen auf 75° oder Stehenlassen über H_2SO_4 im Exsikkator wasserfrei; es entwichen 4.84, 4.55, 4.42 % W. (ber. für $(NH_4)_2S_2O_6,{}^1/_2H_2O$: 4.39 % W.). Bei 130° tritt Zersetzung ein. KLÜSS. — Löst sich in 0.79 T. W. bei 16° unter bedeutender Abkühlung, HEEREN; in 0.56 T. W. von 19° (die von HEEREN gefundene Zahl ergibt, auf $(NH_4)_2S_2O_6,{}^1/_2H_2O$ umgerechnet, 0.87 T. W. von 16°). KLÜSS. Die wss. Lsg. läßt sich ohne Zersetzung kochen. Unlösl. in absolutem Alkohol. HEEREN; KLÜSS. — Gibt mit allen asymmetrischen Salzen der Dithionsäure (ausgenommen dem Mg-Salz) monokline Doppelsalze, welche mit Ausnahme des Kupferammoniumsalzes, $2CuS_2O_6,(NH_4)_2S_2O_6,8H_2O$, und des Aluminiumammoniumsalzes, $Al_2(S_2O_6)_3,(NH_4)_2S_2O_6,27H_2O$, untereinander isomorph sind und die Formel besitzen: $mR''S_2O_6,n(NH_4)_2S_2O_6,\left(\frac{m+n}{2}\right)3H_2O$ (R'' = Zn, Cd, Ni, Mn'', Fe'', Co''). KLÜSS (*Ann.* **246**, (1888) 284; *Ber.* **21**, (1888) R. 593). — Beim Eindampfen der gemischten Lsgg. von $(NH_4)_2S_2O_6$ und NH_4Cl scheidet sich $(NH_4)_2S_2O_6,NH_4Cl$ (vgl. dieses) aus. FOCK u. KLÜSS (*Ber.* **24**, (1891) 3017; *C.-B.* **1892**, 1, 50).

			Klüss.					
$(NH_4)_2O$	52	25.37	25.35		25.18		25.22	
S_2O_5	144	70.24		69.63		69.68		70.43
$^1/_2H_2O$	9	4.39						
$(NH_4)_2S_2O_6,^1/_2H_2O$	205	100.00						

Heeren (*Pogg.* 7, (1826) 172) berechnete aus dem Gewicht des $PbSO_4$, welches nach dem Oxydieren einer gewogenen Menge Ammoniumdithionat durch $Pb(NO_3)_2$ gefällt wird, daß das Salz 18.44 % W. enthalte, was mit der Annahme von 2 Aeq. nahe übereinstimme. Da nun nach der damaligen Ansicht die Ammoniumsalze der Sauerstoffsäuren als aus NH_3, Säureanhydrid und H_2O bestehend gedacht wurden, so sind in diesen zwei Mol. W. das dem Ammoniumoxyd zugehörige enthalten; dem Salz käme also die Formel $(NH_4)_2S_2O_6,H_2O$ zu, während Klüss die Zus. $(NH_4)_2S_2O_6,^1/_2H_2O$ fand.

C. *Ammoniumtrithionat.* $(NH_4)_2S_3O_6$. — Bildet sich bei der Einw. von $(NH_4)_2SO_4$ auf MnS. Die resultierende Lsg. enthält es wahrscheinlich als Mn-Doppelsalz. Mit MnS entwickelt sie H_2S und NH_3, enthält aber kein $(NH_4)_2S$. — Läßt sich nicht isolieren. Muck (*Ber.* **4**, (1871) 446). — Beim Erhitzen von $(NH_4)_2SO_4$ mit P_2S_5 gehen $(NH_4)_2S_2O_3$ und Ammoniumpolysulfid über; im Rückstand befindet sich $(NH_4)_2S_3O_6$. Ist vielleicht ein Zersetzungsprod. von $(NH_4)_2S_2O_3$, nach: $2(NH_4)_2S_2O_3 = (NH_4)_2S_3O_6 + (NH_4)_2S$. Spring (*Ber.* **7**, (1874) 1159).

Wird durch Umsetzen von $K_2S_3O_6$ mit Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt. Man neutralisiert die erhaltene Lsg. rasch mit NH_3, fällt $(NH_4)_2S_3O_6$ durch absoluten A. und trocknet dasselbe im Exsikkator. — Kann wegen seiner außerordentlichen Löslichkeit in W. nicht nach der von Plessy (*Ann. Chim. Phys.* [3] **11**, (1844) 182) angewandten, von Hertlein (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 287) modifizierten Methode zur Darst. von $K_2S_3O_6$ (vgl. Bd. II, 1, S. 63 und d. Bd., S. 602) gewonnen werden. Divers u. Ogawa (*J. Chem. Soc. Trans.* **77**, (1900) 337).

Sehr zerfließlich und zersetzlich; kann daher nicht lange aufbewahrt werden. — Das frisch dargestellte Salz wird beim Erhitzen bis 150° kaum angegriffen; bei 160 bis 170° zersetzt es sich in SO_2 und einen Rückstand von $(NH_4)_2SO_4$ und ungeschmolzenen S. Daß der S nicht schmilzt, kann auf Ggw. geringer Verunreinigungen zurückgeführt werden. — Ll. in CS_2; kristallisiert beim Verdampfen des Lösungsmittels aus. Divers u. Ogawa.

D. *Ammoniumtetrathionat.* $(NH_4)_2S_4O_6$. — Aus Baryumthiosulfat und Ammoniumpersulfat, nach: $(NH_4)_2S_2O_8 + 2BaS_2O_3 = 2BaSO_4 + (NH_4)_2S_4O_6$. Die Rk. findet unter starker Wärmeentw. statt. Marshall (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 396; *C.-B.* **1897**, 2, 173). — Zersetzt sich beim Erhitzen wahrscheinlich in derselben Weise wie das Trithionat. Divers u. Ogawa.

III. Hydroxylaminverbindungen.

A. *Hydroxylaminsulfat.* a) $(NH_2OH)_2H_2SO_4$. (*Normales Salz*). — 1. Aus Hydroxylaminchlorhydrat durch Abdampfen mit der berechneten Menge H_2SO_4, Fällen und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol. Lossen (*Ann. Suppl.* **6**, (1868) 220; *J. B.* **1868**, 675); Graham-Otto (*Graham-Otto* II (1881) 125).

2. Man erwärmt in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler ein inniges Gemisch gleicher Volumina von Nitromethan und rauchender H_2SO_4 solange auf dem Sandbade, bis lebhafte Gasentwicklung eintritt. Die Wärmezufuhr kann dann unterbrochen werden, da die Rk., einmal begonnen, von selbst zu Ende verläuft. Diese Operation wird einige Male mit kleinen Anteilen CH_3NO_2 (ca. 3 g) wiederholt, da bei Anwendung größerer Mengen die plötzlich eintretende Steigerung der Temp. zu bedeutend wird. Das dickflüssig gewordene Gemisch wird dann in einer Schale auf dem Wasserbade solange erhitzt, bis der stechende Geruch nach SO_2 verschwunden ist, und unter starkem Umrühren nach und nach in eine Alkohol-Aether-

mischung gebracht. Das erhaltene kristallinische Prod. wird auf einem Filter mit der Alkohol-Aethermischung ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Sind die Kristalle noch nicht genügend weiß, so löst man sie in W., filtriert die Lsg. und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Durch Zusatz von A. wird $(NH_2OH)_2H_2SO_4$ in schneeweißen, glänzenden Kristallnadeln vollkommen rein abgeschieden. Die Rk. verläuft nach: $2CH_3NO_2 + H_2SO_4 = 2CO + (NH_2OH)_2H_2SO_4$. — Man kann statt rauchender H_2SO_4 auch SO_3 anwenden, doch ist dann die Rk. äußerst heftig. PREIBISCH (*J. prakt. Chem.* [2] 7, (1873) 480; 8, (1873) 316).

3. Entsteht durch Erhitzen von hydroxylamindisulfonsaurem K mit W., nach: $2NOH(SO_3K)_2 + 4H_2O = (NH_2OH)_2H_2SO_4 + 2K_2SO_4 + H_2SO_4$. (In den Ber. steht unrichtig $K_2SO_4 + 2H_2SO_4$ statt $2K_2SO_4 + H_2SO_4$.) Durch fraktionierte Kristallisation kann das leichter lösliche Hydroxylaminsulfat von K_2SO_4 getrennt werden. RASCHIG (*Ber.* **20**, (1887) 586); *D. R.-P.* 41987 (1887)).

4. Eine konz. Lsg. von möglichst genau zwei Mol. $NaNO_2$ (es genügt das käufliche Salz mit 95 % $NaNO_2$) und ein Mol. Na_2CO_3 wird unter Umschütteln bei —2 bis —3° mit SO_2 behandelt bis zur schwach sauren Rk.; hierbei wandelt sich das Nitrit in Oximidosulfonat um. Durch mäßiges Erwärmen mit wenigen Tropfen H_2SO_4 geht das Oximidosulfonat unter starker Temperatursteigerung in Oxyamidosulfonat und $NaHSO_4$ über. Diese Lsg. wird zwei Tage bei 90 bis 95° gehalten, wonach sämtliches Oxyamidosulfonat zu Hydroxylaminsulfat und $NaHSO_4$ hydrolysiert ist. Die hierbei gebildete Menge $(NH_4)_2SO_4$ ist äußerst gering. Bei 80 bis 85° sind fünf Tage erforderlich, aber dann ist praktisch kein NH_3 gebildet; bei 70° dauert die Hydrolyse drei Wochen; bei gewöhnlicher Temp. bleibt viel Oxyamidosulfonat mehrere Monate unverändert. Anderseits wird durch Kochen das Hydroxylamin zerstört. Nach Beendigung der Umlagerung wird die Lsg. mit Na_2CO_3 neutralisiert (Indikator Methylorange) und eingedampft, bis ihr Gewicht nur 10½ bis 11 mal so viel wie das des angewandten $NaNO_2$ beträgt. Beim Abkühlen auf 0° oder darunter kristallisiert fast sämtliches Na_2SO_4 aus; die Mutterlauge gibt nach genügendem Eindampfen beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temp. reichlich Hydroxylaminsulfat. Die Mutterlauge hiervon scheidet bei mäßigem Verdünnen und Abkühlen unter 0° wieder Na_2SO_4 aus und kann dann wie vorher weiter auf $(NH_2OH)_2H_2SO_4$ verarbeitet werden. Auf diese Weise werden auf je zehn Teile $NaNO_2$ ungefähr neun Teile rohes Hydroxylaminsulfat erhalten. Reinigung durch Umkristallisieren. — KNO_2 ist zur Darst. nicht geeignet wegen der schwierigen völligen Trennung des K_2SO_4 von Hydroxylaminsulfat. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc. Trans.* **69**, (1896) 1665; *Proc. Chem. Soc.* **1896**, 178; *Chem. N.* **74**, (1896) 269; *C.-B.* **1897**, 1, 31; vgl. a. *J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 659; *Ber.* **20**, (1887) 1992; *J. B.* **1887**, 420).

5. Darstellung durch elektrolytische Reduktion von HNO_3 in schwefelsaurer Lsg.: Ein mit Stromzuführungsvorrichtung versehener Bleibecher von 100 mm lichter Weite wird sorgfältig amalgamiert (durch Ausreiben mit W. und Sand und dann Einreiben mit Hg unter Zugabe von etwas $Hg(NO_3)_2$-Lsg.). Der Boden des Bechers wird mit einer Glasplatte bedeckt; darauf steht als Anodenraum eine Porzellanzelle von 75 mm Durchmesser. Als Anode dient ein unten geschlossener, oben mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehener Bleizylinder (bei größeren App. eine Bleischlange). Durch die eine Bohrung geht ein Zuleitungsrohr für die Kühlflüssigkeit (Eiswasser) bis zum Boden des Zylinders; die andere Bohrung trägt das kurze Ableitungsrohr. Die Kühlung der Kathode geschieht durch Einstellen in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung. Um die Porzellanzelle ist ein ringförmiger Rührer gelegt, welcher aus fünf bis sechs mm starkem Glasstab so gebogen ist, daß er sich ohne Reibung in dem Kathodenraum auf und ab bewegen läßt. Er trägt diametral zwei vertikal aufwärts führende, oben rechtwinklig

und zentrifugal abgebogene Glasstäbe als Handhaben. Der Rührer, welcher in einer Sekunde etwa eine Tour machen soll, wird automatisch so auf und ab bewegt, daß er im tiefsten Stand die Glasplatte, im höchsten eben die Oberfläche der Kathodenflüssigkeit berührt. Der Anodenraum wird mit 50 %iger H_2SO_4 beschickt und, nachdem die Zelle sich vollgesogen hat, werden in den Kathodenraum 170 ccm der gleichen H_2SO_4 gegeben. Dann werden die Kühlung und der Rührer in Tätigkeit gesetzt, der Strom geschlossen und auf 24 Amp. reguliert. Jetzt wird mit dem Eintragen der Salpetersäure (20 g HNO_3 in 30 ccm) begonnen mittels eines Tropfapparates, bestehend aus einem Trichter mit kapillarem Hals, in welchen nach je neun Minuten zwei ccm der 50 %igen HNO_3 eingegossen werden. Die Temp. darf nicht 15° überschreiten. In den Anodenraum muß von Zeit zu Zeit W. nachgefüllt werden. — Wenn die HNO_3 eingetragen ist (was etwa zwei Stunden dauert), wird weiter elektrolysiert, bis (nach etwa 40 Minuten) in einer mit W. verd. Probe der Kathodenflüssigkeit mit $FeSO_4$ und konz. H_2SO_4 nur mehr Spuren HNO_3 nachweisbar sind. — Die Kathodenflüssigkeit ist klar und farblos. — Die titrimetrische Feststellung ergab, daß 84 % HNO_3 in Hydroxylamin umgewandelt waren. TAFEL (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 322). Vgl. a. BÖHRINGER U. SÖHNE (*D. R.-P.* 133457 (1901) und 137697 (1902); *Chem. Ztg.* **1902**, 737 und 1226).

Ueber Bildung durch Einwirkung von Zn auf ein Gemisch von HNO_3 und H_2SO_4 vgl. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **1885**, 597; *Ber.* **18**, (1885) R. 526).

Kristallisiert beim Erkalten der heißen wss. Lsg. in Prismen, beim Verdunsten in großen, wohl ausgebildeten Kristallen, welche nach v. LANG (*Ann. Suppl.* **6**, (1868) 228) dem monoklinen, nach DATHE (bei PREIBISCH, *J. prakt. Chem.* [2] **8**, (1873) 327) dem triklinen System angehören. — Nach v. LANG Kombinationen von {001}, {100}, {10$\bar{1}$}, {101}, {102}, {120}, {011}, {122}. — {001} : {100} = 108°14′; {10$\bar{1}$} : {001} = 146°4′; {101} : {001} = 110°45′; {102} : {001} = 137°24′; {011} : {001} = 134°3′; {120} : {001} = 100°10′; {122} : {001} = 121°31′; {122} : {120} = 138°19′; {011} : {100} = 102°34′; {122} : {100} = 106°56′; {011} : {122} = 150°30′. Die beim Erkalten heiß gesättigter Lsgg. erhaltenen Kristalle sind durch Ausdehnung von {001} tafelartig. v. LANG. — Von DATHE wurden folgende Formen beobachtet: Linkes Hemiprisma {1$\bar{1}$0}, Brachypinakoid {010}, linke obere Viertelpyramide {1$\bar{1}$1}, linke obere Partialform der Makropyramide {6$\bar{2}$3}, linkes Brachydoma {01$\bar{1}$} und Makrodoma {101}.

Bildungswärme: N_2,H_8,S,O_6 . . . + 280.20 Kal.; Neutralisationswärme: $NH_2OH + \frac{H_2SO_4}{2}$ . . . + 10.790 Kal.; Lösungswärme: — 500.00 Kal., THOMSEN; BERTHELOT.

Verliert nach dem Trocknen über H_2SO_4 bei 110° nicht an Gewicht, schmilzt und zersetzt sich bei etwa 170°. LOSSEN. — Schmilzt und zersetzt sich unter stürmischer Gasentw. bei 140° unter B. von $(NH_4)HSO_4$, nach: $4(NH_2OH)_2H_2SO_4 = 4(NH_4)HSO_4 + 2N + 2NO + 6H_2O$; die geschmolzene Masse ist sehr hygroskopisch und kristallisiert nach dem Erkalten wieder in schönen, langen Kristallnadeln aus. PREIBISCH. — Beim Erhitzen auf 125 bis 130° tritt Gewichtsverlust ein; dieser nimmt bei 136° rasch zu bis zu 28.4 %. Beim Erhitzen mit $(NH_4)_2SO_4$ entstehen wahrscheinlich Sulfate von N_2H_4 und N_2H_2 unter Gewichtsverlust. KOLOTOW (*J. russ. phys. Ges.* **23**, I, 3; *J. B.* **1891**, 426; *C.-B.* **1891**, 1, 859). — Ist nicht hygroskopisch. DIVERS u. HAGA. — Gibt beim Zerreiben ein feuchtes Pulver infolge von Dissoziation an den Bruchflächen. SCHRÖDER (*Ber.* **8**, (1875) 196).

In konz. H_2SO_4 lösen sich die Kristalle ohne Gasentwicklung auf; konz. HNO_3 erzeugt mit ihnen Gasentwicklung, PREIBISCH. — Ist gegen 50 %ige H_2SO_4 sehr beständig. Die Lsg. in 50 %iger H_2SO_4 wird von 50 %iger HNO_3 in der Kälte nicht verändert. Eine Lsg., welche in 10 ccm

50 %iger H_2SO_4 0.64 g Hydroxylaminsulfat und 0.65 g HNO_3 enthält, wird bei siebenstündigem Stehen bei 15° nicht verändert; beim Erwärmen auf 41 bis 42° aber tritt eine sich rasch steigernde und schließlich stürmisch werdende Gasentw. ein, und die Temp. steigt spontan. Verwendet man statt 50 %iger 40 %ige H_2SO_4, so tritt die Zers. je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens schon bei 24 bis 27° ein. Eigentümlicherweise ist die Lsg. in 30 %iger H_2SO_4 wieder weit beständiger; die Zers. beginnt erst gegen 100°, verläuft dann aber explosionsartig. — Bei 48 stündigem Stehen im lose verschlossenen Gefäß mit fein gepulvertem Kupfervitriol oder mit blanken Kupferspänen ist eine Lsg. von $(NH_2OH)_2H_2SO_4$ in 50 %iger H_2SO_4 vollkommen beständig. Tafel (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 317).

Löslich in NaOH unter Auftreten eines deutlich wahrnehmbaren NH_3-Geruchs. In konz. NH_3 ohne merkliche Veränderung löslich. — Unl. in Alkohol und Aether. Preibisch. — In trockenem Zustande unl. in absolutem und fast unl. in 95 %igem Alkohol. Adams (*Am. Chem. J.* 28, (1902) 198; *C.-B.* 1902, 2, 1030). — Ll. in W., aus der konz. wss. Lsg. durch A. in Nadeln fällbar. Lossen (*J. prakt. Chem.* 96, (1865) 462; *Ber. Berl. Akad.* **1865**, 359; *J. B.* **1865**, 157). In W. ziemlich ll., Preibisch; leicht lösl. Adams. Löslich in dreiviertel T. Wasser. Divers u. Haga. — Die wss. Lsg. reagiert stark sauer, vermag jedoch nicht aus Karbonaten CO_2 vollkommen in der Kälte auszutreiben. Preibisch. —

Verhalten bei der elektrolytischen Reduktion: An Kupferelektroden findet bei Ggw. von beträchtlichen Mengen H_2SO_4 eine Reduktion überhaupt nicht statt. An Blei- und amalgamierten Bleikathoden ist die Reduktionswirkung in höchstem Maße von der Konz. der H_2SO_4 abhängig: Bei Ggw. von 50 %iger H_2SO_4 tritt an Bleikathoden noch keine deutliche, an amalgamierten Kathoden nur eine ganz untergeordnete Reduktion ein; bei Ggw. von 20 %iger Säure ist die Reduktion an beiden Kathoden eine ganz beträchtliche; die Reduktionsenergie der amalgamierten Kathode übersteigt aber diejenige der blanken Bleikathode sehr bedeutend. — Das mehrfach beobachtete Wiederansteigen der Stromausbeute bei länger fortgesetzter Elektrolyse ist einer allmählichen Verd. der H_2SO_4 durch Wegwanderung von Sulfat-Ionen zuzuschreiben. Es wird daher durch nachträglichen Zusatz von H_2SO_4 wieder aufgehoben. Tafel (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 319).

$AgNO_3$ erzeugt eine weiße Fällung; auf Zusatz von NH_3 scheidet sich unter lebhafter Gasentw. Ag aus. — $K_2Cr_2O_7$ bewirkt in der wss. Lsg. ebenfalls lebhafte Gasentwicklung (N und NO im Verhältnis 1:2) und ruft den Geruch nach Untersalpetersäure hervor. Außerdem entsteht mit $K_2Cr_2O_7$ ein anfangs grünlicher und voluminöser Nd. von Chromichromat, das sich mit Beendigung der Rk. als bräunliches Pulver absetzt. Eine ähnliche Gasentw. erzeugt ein Gemisch von MnO_2 und H_2SO_4. Das hierbei entstehende Gas verhält sich in bezug auf seine Löslichkeit in W. ganz analog dem bei Anwendung von $K_2Cr_2O_7$ erhaltenen. Es ist also anzunehmen, daß die verschiedenen Oxydationsmittel in gleicher Weise wirken. Preibisch. — Verdd. Lsgg. geben mit $KMnO_4$ oder Chromsäure N, N_2O, Nitrit und Nitrat; in alkal. Lsg. bildet sich relativ mehr Nitrat. Bertoni (*Ber.* **13**, (1880) 206). — Wird durch H_2O_2 bei 40° quantitativ oxydiert, nach: $(NH_2OH)_2H_2SO_4 + 6H_2O_2 = H_2SO_4 + 2HNO_3 + 8H_2O$. Im Original steht statt $8H_2O$ unrichtig $12H_2O$.) Wurster (*Ber.* **20**, (1887) 2631; *J. B.* **1887**, 628). — Durch Oxydation in neutraler Lsg. mit genau neutralisierter Caro'scher Säure in der Kälte wird die Gruppe NOH abgespalten, die als solche oder als Hydrat $NH(OH)_2$ in Lösung ist. Angeli u. Aangelico (*Atti dei Linc.*

[5] **10**, II, 303; *C.-B.* **1902**, 1, 394). — Mit Jodaten tritt Abscheidung von J ein, nach: $2(NH_2OH)_2H_2SO_4 + KJO_3 = N_2O + N_2 + 6H_2O + KJ + 2H_2SO_4$; $2KJ + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HJ$; $5HJ + HJO_3 = 3J_2 + 3H_2O$. Mit Bromaten wird nur in der Wärme Br ausgeschieden; mit Chloraten findet keine Rk. statt. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **38**, 201; *C.-B.* **1899**, 1, 1083). — Reagiert mit Alkalibromaten beim Erwärmen nach: $2NaBrO_3 + 6NH_2OH = 2NaBr + 9H_2O + 6N + 3O$. SCHLÖTTER (*Z. anorg. Chem.* (2) **37**, (1903) 164; *C.-B.* **1903**, 2, 1255). — Die Reduktionswirkung gegenüber KJO_3, $KBrO_3$ und $HClO_3$ ist in saurer Lsg. bedeutend stärker als in ammoniakalischer; bei dem Jodate führt sie sogar bis zu sich abscheidendem Jod. In ammoniakalischer Lsg. ist die Einw. auf $HClO_3$ nur eine ganz schwache. JANNASCH u. JAHN (*Ber.* **38**, (1905) 1576). — Mit $NaNO_2$ findet bei Anwendung konzz. Lsgg. Reaktion statt nach: $NH_2OH + HNO_2 = 2H_2O + N_2O$; verdünnte Lsgg. wirken erst beim Kochen aufeinander ein. V. MEYER (*Ann.* **175**, (1875) 141; *J. B.* **1875**, 172). — Gibt beim Erwärmen mit $NaNO_2$ und $AgNO_3$ Nitrosylsilber, $Ag_2N_2O_2$. WISLICENUS (*Ber.* **26**, (1893) 771; *C.-B.* **1893**, 1, 880). — Verhalten gegen SO_2 vgl. unter Amidosulfonsäure. — Beim Schütteln mit $HgSO_4$ oder HgO entsteht $HgSO_4,NH_2OH,H_2O$. ADAMS (*Am. Chem. J.* **28**, (1902) 198; *C. B.* **1902**, 2, 1030). — Verhalten gegen Metallsalze: KNOEVENAGEL u. EBLER (*Ber.* **35**, (1902) 3055). — Bildet mit $Al_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$ und $Fe_2(SO_4)_3$ Alaune von der Formel $(NH_2OH)_2H_2SO_4,Al_2(SO_4)_3,24H_2O$; mit $MgSO_4$ das Doppelsalz $(NH_2OH)_2H_2SO_4,MgSO_4,6H_2O$. Doppelsalze mit $FeSO_4$ und $ZnSO_4$ konnten nicht erhalten werden. MEYERINGH (*Ber.* **10**, (1877) 1946).

			LOSSEN.	PREIBISCH.		
2N	28	17.07		17.01	17.02	16.56
8H	8	4.88	5.17	5.02	5.09	5.21
S	32	19.51	19.41	20 06	20.03	—
6O	96	58.54				
$(NH_2OH)_2H_2SO_4$	164	100.00				

b) $(NH_2OH)H_2SO_4$. (*Saures Salz*). — Bei Einw. von KNO_2 auf hydroschweflige Säure. Zweckmäßig gießt man ganz allmählich unter Abkühlung zu einer möglichst starken wss. Lsg. von hydroschwefliger Säure eine verhältnismäßig schwache wss. KNO_2-Lsg. (40 g in 500 ccm W.), leitet Luft durch die so erhaltene Lsg. zur Oxydation der Sulfite, fällt Zn mittels K_2CO_3, filtriert, neutralisiert das Filtrat mit H_2SO_4 und trennt die erhaltenen Sulfate von K, NH_4 und NH_2OH durch abwechselndes Eindampfen und Kristallisieren. LIDOW (*J. russ. phys. Ges.* **1884**, 1, 751; *Ber.* **18**, (1885) R. 100). — Man behandelt festes $(NH_2OH)HCl$ mit der berechneten Menge H_2SO_4, verjagt HCl durch einige Stunden langes Erhitzen auf dem Wasserbade und läßt in trockener, kalter Luft unter gelegentlichem Umschütteln verdunsten. — Sehr zerfließliche prismatische Kristalle. DIVERS (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 226; *Chem. N.* **71**, (1895) 72; *C.-B.* **1895**, 1, 628).

		DIVERS.
NH_2OH	25.19	24.02
H_2SO_4	74.81	72.68
$(NH_2OH)H_2SO_4$	100.00	96.70

B. *Hydroxylamindithionat*. $(NH_2OH)_2H_2S_2O_6$. — Aus Baryumdithionat und Hydroxylaminsulfat. Beim Verdampfen der Lsg. ohne Temperaturerhöhung bleibt eine kristallinische Masse zurück, doch können zuweilen auch große Kristalle erhalten werden, welche dem Anscheine nach den Kristallen von NH_4NO_3 ähnlich sind. Beim Verdampfen der Lsg. auf dem Wasserbade zersetzt sich teilweise das Salz; bei ca. 120° erfolgt eine Entw. von SO_2, und als Rückstand bleibt Hydroxylaminsulfat. — Besitzt stark reduzierende Eigenschaften. — Isomer mit $(NH_4)_2S_2O_8$ (welches bemerkenswerterweise auch bei 120° zerfällt). SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 485).

Die kryoskopischen Beobachtungen ergaben:

c	t	i
0.939	0.22	2.95
4.434	0.89	2.52
6.674	1.30	2.45

Folglich ist i für schwache Lsgg. ungefähr 3 und die Molekularformel auf Grund der kryoskopischen Beobachtungen ist, wie man auch erwarten sollte: $\frac{(NH_2OH)_2H_2S_2O_6}{3}$. SABANEJEFF.

	Ber. für $(NH_2OH)_2H_2S_2O_6$	Gef. SABANEJEFF.		
S	28.09	28.04	28.09	—
N	12.30	—	—	12.33

IV. Thiotrithiazylbisulfat. $N_3S_4SO_4H$.

Wird N_3S_4Cl (vgl. dieses und S. 622) mit konz. H_2SO_4 behandelt, so entweicht HCl und es bildet sich eine gelbe, unbegrenzt haltbare Lsg., aus der sich beim Hinzufügen des vier- oder fünffachen Vol. Eisessig schöne blaßgelbe Kristallnadeln abscheiden. Dieselben zeigten nach dem Absaugen, Waschen mit Essigsäure, Abpressen zwischen Filterpapier und Trocknen im Vak. über Kalk und konz. H_2SO_4 die Zus. $N_3S_4SO_4H$. — Sehr beständig; bei Abschluß von Feuchtigkeit unbegrenzt haltbar. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **91**, (1880) 1066; *Ber.* **14**, (1881) 253). — Konstitution siehe d. Bd. S. 622.

STICKSTOFFHALTIGE VERBINDUNGEN DES SCHWEFELS, WELCHE NICHT IN DEN FRÜHEREN ABSCHNITTEN ABGEHANDELT WORDEN SIND.

Uebersicht: In diesem Abschnitte werden die folgenden Verbindungen bzw. ihre Ammonium- oder Hydrazinsalze abgehandelt:

Einteilung. — Die Einteilung dieses Abschnittes wurde nach folgenden Gesichtspunkten getroffen: Ohne Rücksicht darauf, ob das Stickstoffatom direkt oder durch Vermittlung von Sauerstoff an Schwefel gebunden ist, werden zuerst diejenigen Verbb. abgehandelt, bei welchen N nitrilartig gebunden ist (I), darauf diejenigen, bei welchen er mit einem, (II), fernerhin diejenigen bei welchen er mit zwei (III) *Wasserstoffatomen* verbunden ist. Es müßten nunmehr diejenigen Verbindungen folgen, welche vier H-Atome am Stickstoff enthalten, d. h. die NH_4-Salze. Da hiervon nur solche bekannt sind, welche gleichzeitig ein Alkalimetall enthalten, so kommen dieselben an dieser Stelle nicht in Betracht; vgl. jedoch Bd. II, 1, S. 70. — In zweiter Linie werden diejenigen Verbb. abgehandelt, welche auch *Sauerstoff* am Stickstoff enthalten, und zwar in der Reihenfolge, daß zunächst wiederum diejenigen Verbb. (IV) besprochen werden, welche nur ein O-Atom und kein direkt an N gebundenes H-Atom enthalten, dann diejenigen, welche neben einem O-Atom ein H-Atom am N enthalten (V), schließlich diejenige, welche gleichfalls ein O-Atom enthält, an welches jedoch zwei H-Atome gebunden sind (VI). Eingeschoben wird hierauf die azoartige Verb. (VII). — In letzter Linie werden diejenigen Verbb. (VIII), welche am Stickstoff mehr als ein Atom Sauerstoff tragen, abgehandelt. Die hypothetische Verb. $ON.SO_3H$, eigentlich zur Gruppe IV gehörig, wurde des Zusammenhanges wegen an die Spitze dieser letzten Gruppe gestellt, welche die Nitroso- und Nitroverbb. umfaßt.

Die zu den Säuren gehörigen NH_4- oder N_2H_4-Salze finden ihren Platz direkt hinter den zugehörigen Säuren.

Die Salze der Hydroxylamintrisulfosäure sind in Bd. II, 1, hinter denen der Stickoxyddisulfosäure abgehandelt worden. Die inzwischen erfolgte, wohl definitive Feststellung der Konstitution dieser Säure weist ihr einen Platz in der Gruppe IV an, in welcher sie nunmehr auch besprochen wird.

Zur Geschichte. — Mit den im folgenden Abschnitt zu besprechenden Verbb. beschäftigten sich zuerst Döbereiner, H. Rose, Pelouze und Andere. Das Verdienst, den ganzen Umfang des Gebietes erkannt zu haben, gebührt indessen Fremy (1845). Nach Fremy's grundlegenden Forschungen verging ein Vierteljahrhundert, bis das Studium dieser scheinbar unerklärlichen Verbb. wieder aufgenommen wurde. Claus (1870)

untersuchte dieselben von neuem und bemühte sich, im Geiste der damals herrschenden organisch-chemischen Richtung, Konstitutionsformeln aufzustellen. Seine Bemühungen mußten schon deshalb erfolglos sein, weil er für die Mehrzahl dieser Verbb. unrichtige Formeln annahm. — Derjenige, welcher zuerst die wahre Natur wenigstens einiger dieser Verbb. erkannte, war Berglund (1876), dessen Vorarbeiten es Raschig (1887) ermöglichten, in einer denkwürdigen Arbeit das System der Schwefelstickstoffsäuren so zu entwickeln, wie es, wenigstens im großen und ganzen, noch heute aufgefaßt wird. Neue Glieder dieser Körperklasse wurden nach Raschig hauptsächlich durch Divers und seine Mitarbeiter, vor allem Haga und Ogawa, übrigens auch noch durch Raschig selbst zutage gefördert. Schließlich erwarb sich Hantzsch, besonders mit der Erforschung der Amide und Imide der Schwefelsäure, auf Vorarbeiten von Traube aufbauend, besondere Verdienste um die Erforschung dieser komplizierten Verbindungen.

Eine zusammenhängende, geschichtliche Darstellung dieser Materie würde hier zu weit führen, und würde auch zu Wiederholungen Anlaß geben, da bei der Besprechung der einzelnen Verbb. und der Diskussion ihrer Formeln sich die Geschichte ihrer Erforschung von selbst ergibt. Vgl. daher die einzelnen Verbindungen. Nur die Ansichten von Fremy und Claus seien hier im Zusammenhange wiedergegeben, da sie nunmehr sicher als unrichtig erkannt sind. Es wird dadurch überflüssig, bei jeder einzelnen Verb. auf dieselben zurückzukommen. Vielfach ist dies auch gar nicht möglich, weil sich einige der von Fremy und Claus erhaltenen Verbb. nicht mehr mit völliger Sicherheit identifizieren lassen. — Fremy gibt folgende Tabelle der von ihm erforschten Säuren:

Name	Formel	Jetzige Auffass. vgl.	
		Seite	Buchst.
Sulfazinige Säure	$S_3N_2H_6O_{12} = 3SO_2,N_2O_3,3H_2O = 2NH_3,SO_3,O_3$	691	IV. A.
Sulfazinsäure	$S_4N_2H_6O_{14} = 4SO_2,N_2O_3,3H_2O = 2NH_3,4SO_3,O_2$	691	IV. A.
Sulfazotinsäure	$S_5N_2H_6O_{16} = 5SO_2,N_2O_3,3H_2O = 2NH_3,5SO_3,O$	691	IV. A.
Sulfazilinsäure	$S_4N_2H_6O_{12} = 4SO_2,N_2O_3,3H_2O$	692	IV. C.
Metasulfazilinsäure	$S_6N_2H_6O_{20} = 4SO_2,2SO_3,N_2O_3,3H_2O = 2NH_3,6SO_3,O_2$	691	IV. A.
Sulfazidinsäure	$S_2N_2H_6O_7 = S_2O,N_2O_3,3H_2O = 2NH_3,2SO_3,O$	693	V. A.
Sulfammonsäure	$S_8N_2H_6O_{22} = 8SO_2,N_2O_3,3H_2O = 2NH_3,6SO_3,2SO_2$	676	I. B.
Metasulfamidinsäure	$S_6N_2H_6O_{16} = 4SO_2,S_2O_2,N_2O_3,3H_2O = 2NH_3,4SO_3,2SO_2$	691	IV. A.
Sulfamidinsäure	$S_4N_2H_6O_{10} = 2S_2O_2,N_2O_3,3H_2O = 2NH_3,2SO_3,2SO_2$	679	II. D.

Mit diesen Formeln beabsichtigte Fremy durchaus nicht, die atomare Gruppierung der Verbb. wiederzugeben. Er hielt dies mit Recht, dem damaligen Stand der Wissenschaft nach, für unmöglich. Nur weist er darauf hin, daß die Atomgruppierung eine andere sein müsse, als in den Ausgangsmaterialien, der schwefligen Säure und der salpetrigen Säure, weil die neuen Verbb. nicht mehr die Rkk. dieser Ausgangsmaterialien gäben. — War also Fremy sehr zurückhaltend, so waren dafür die Konstitutionshypothesen von Claus um so kühner. Wenn dieselben auch jetzt fast durchgängig als falsch erkannt sind, so läßt sich doch nicht leugnen, daß der Kern derselben mit unseren heutigen Anschauungen einige Aehnlichkeit hat.

Claus unterscheidet drei Gruppen: die erste hat als Stammkörper das hypothetische NH_5, aus welchem durch Ersatz von H gegen SO_3H die folgenden Körper entstehen:

$N(SO_3H)_5$	Pentasulfammonsäure	unbekannt.
$NH(SO_3H)_4$	Tetrasulfammonsäure	vgl. Buchst. I B S. 676.
$NH_2(SO_3H)_4$	Trisulfammonsäure	„ „ II D S. 679.
$NH_3(SO_3H)_2$	Disulfammonsäure	„ „ II D S. 679.
$NH_4(SO_3H)$	Monosulfammonsäure	isomer mit SO_3HNH_4.

Alle diese Körper geben beim Erhitzen mit Natronkalk ihren gesamten Stickstoff als NH_3 ab. — Die folgende, zweite Gruppe gibt bei der gleichen Rk. nur einen Teil des N als NH_3, den Rest als N ab, Stickoxyde entstehen auch hier nicht. Zu ihr gehören die folgenden Verbindungen:

$ONH(SO_3H)_2$	Disulfhydroxyazosäure	vgl. Buchst.	IV. A. S. 691,
$ON(SO_3H)_3$	Trisulfhydroxyazosäure	„ „	IV. B. S. 692,
$(SO_3H)_3{\equiv}NH{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{N}}(OH)(SO_3H)$	Sulfazotinsäure	„ „	IV. A. S. 691,
$(SO_3H)_3{\equiv}N{-}N{-}SO_3H$ (mit O O)	Oxysulfazotinsäure	„ „	IV. C. S. 692.

Zu einer dritten Gruppe gehört die Sulfhydroxylaminsäure, $(OH)NH(SO_3H)$, welche sich von dreiwertigem N ableitet. Dieser wird bekanntlich noch jetzt unter dem Namen Hydroxylaminmonosulfonsäure die gleiche Formel zugeteilt. — Auf die Theorien von Claus, nach welchen sich diese Substanzen bilden sollen, einzugehen erübrigt sich, da seine Formulierungen doch als unrichtig erkannt sind.

I. Nitriloverbindungen.

A. *Nitrilosulfinsaures Ammonium.* $N(SO_2NH_4)_3$. — Vgl. III, B) S. 684.

B. *Nitrilosulfosäure.* $N(SO_3H)_3$. — Sulfammonsäure von Fremy, Trisulfammonsäure von Claus, Tetrasulfammonsäure von Claus u. Koch. Als Nitrilosulfosäure erkannt von Berglund (*Lunds Univ. Årsskr.* 12 u. 13), bestätigt von Raschig (*Ann.* 241, (1887) 161). — Die freie Säure ist nicht bekannt. Von Salzen, für deren Darstellungsweisen besonders die für das K-Salz, Bd. II, 1, S. 66, gegebenen charakteristisch sind, sind die Alkalisalze lösl., die anderen meist unlöslich. — Ueber ihr Verhalten vgl. das K-Salz.

BB. *Ammoniumnitrilosulfat.* $N(SO_3NH_4)_3,H_2O$. — In eine mit viel überschüssigem NH_3 versetzte Lsg. von NH_4NO_2 wird SO_2 eingeleitet, bis reichliche Kristallisation eintritt. Das Salz wird gewaschen und getrocknet. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, (1845) 408). — Kleine Kristalle von nur schwachem Geschmack. Etwas schwierig in W. lösl., immerhin aber soviel leichter als das K-Salz, daß Fremy den Körper als Reagens für K-Verbindungen vorschlug. Es erleidet auch in festem Zustand oft plötzliche Hydrolyse (vgl. das K-Salz); wird durch Erhitzen nicht verflüchtigt, sondern zu Sulfat zersetzt. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* 79, (1901) 1094).

	Berechnet.	Fremy. Gefunden.
H	4.29	4.5
N	17.18	15.7
S	29.45	30.2

II. Imidoverbindungen.

Uebersicht: A. $(SO_2.NH)_3$. Sulfimid, Trisulfimid: S. 676. — AA. $(SO_2.NNH_4)_3$. Trisulfimidammonium: S. 677. — B. $(SO_2.NH)_3$. Sulfomelid: S. 677. — BB. $(NSO.ONH_4)_3$ (?) Ammoniumsalz des aci-Sulfomelids: S. 678. — C. Imidosulfinsäure. $NH(SO_2H)_2$: S. 678. — CC. Ammoniumimidosulfit. $NH(SO_2NH_4)_2$: S. 678. — D. Imidosulfosäure. $NH(SO_3H)_2$: S. 679. — DD. Imidosulfosaures Ammonium. a) $NH_4N(SO_3NH_4)$. Basisches. α) Wasserfrei: S. 679. — β) Mit 1 Mol. H_2O: S. 680. — b) $NH(SO_3NH_4)_2$. Neutrales: S. 680.

A. $(SO_2.NH)_3$. *Sulfimid, Trisulfimid.* — Ist in freiem Zustande nur in Lsg. bekannt. — Der früher, Traube (*Ber.* 26, (1893) 607), Hantzsch u. Holl (*Ber.* 34, (1901) 3437), für freies Trisulfimid gehaltene feste Körper wurde von Hantzsch u. Stuer (*Ber.* 38, (1905) 1022) als Imidosulfamid, $NH_2.SO_2.NH.SO_2.NH_2$, (S. 689) erkannt. — Sehr beständig ist dagegen das in k. W. schwerlösliche, gut kristallisierende Ag-Salz, Traube (*Ber.* 25, (1892) 2472), das daraus durch Umsetzung mit KCl entstehende K-Salz (vgl. Bd. II, 1, S. 68), das Na-Salz (Bd. II, 1 S. 342), das NH_4-Salz (vgl. unten), das Ba-Salz, sowie der N-Trimethyl- und der

N-Tribenzoyläther, welche durch Behandeln des Ag-Salzes mit CH_3J resp. $C_6H_5.COCl$ entstehen. Auch Trisulfimidsilber-Pyridin, $(SO_2.NAg)_3,6C_5H_5N$, ist bekannt. HANTZSCH u. HOLL. — In sehr verd. Lsg. ist freies Trisulfimid ziemlich beständig, und kann man $^1/_{96}$ n. Lsgg., dargestellt durch vorsichtiges Zers. des Ag-Salzes mit HCl, bei gewöhnlicher Temp. tagelang so unzersetzt bewahren, daß sich keine H_2SO_4 in der Lsg. nachweisen läßt, HANTZSCH u. HOLL. Beim Eindampfen findet jedoch sehr leicht Zers. statt. Auch überschüssige HCl bewirkt Hydrolyse, doch muß man zur vollständigen Zers. in H_2SO_4 und NH_3 im Schießrohr mit konz. HCl auf 150° erhitzen; bei zweistündigem Erhitzen mit HCl auf dem Wasserbade wird nur die Hälfte der H_2SO_4 abgespalten. — Freies, undissoziiertes Trisulfimid ist dagegen sehr unbeständig. Behandelt man zur Darstellung desselben $(SO_2.NAg)_3$ in Suspension von Essigester mit HCN unter peinlichem Abschluß von Feuchtigkeit, so wird aus der frisch filtrierten Essigesterlsg. durch sofortiges Einleiten von trockenem NH_3 ein Salz gefällt, daß in wss. Lsg. außer AgCN auch wieder $(SO_2.NAg)_3$ liefert, doch entstand beim Versuche, das freie $(SO_2.NH)_3$ aus der Lsg. zu isolieren, stets $NH_2.SO_2.NH.SO_2.NH_2$. HANTZSCH u. HOLL (in deren Abhandlung viele für Trisulfimid gegebene Eigenschaften nunmehr dem Imidosulfamid (vgl. S. 689) zuerteilt werden müssen!), HANTZSCH u. STUER.

Leitfähigkeit in wss. Lsg. nach HANTZSCH u. HOLL:

v	69.3	138.7	277.3	554.6	1109.3	2218.6
μ	709.2	733.5	746.7	754.2	761.7	772.8

Der Körper besitzt nach HANTZSCH die Formel

```
          NH                                  N
   SO2 /      \ SO2                 HO.OS //     \ SO.OH
      |        |         resp.           :        ||
   NH  \      / NH                    N  \\      / N
          SO2                                 SO.OH
```

ist also analog der Cyanursäure aufzufassen. Die Annahme des dreifachen Molekulargewichts ist hauptsächlich durch Molekulargewichtsbestimmungen der Salze begründet.

AA. $(SO_2.N.NH_4)_3$. *Trisulfimidammonium.* — Beim Einleiten von NH_3 in die Lsg. von $(SO_2.NH)_3$ in Essigester. HANTZSCH u. STUER. — Durch Neutralisation der freien Säure mit NH_3-Flüssigkeit und Eindampfen. Farblose Nadeln, ll. in W., unl. in starkem A. Unverändert umkristallisierbar, beim Schmelzen über kleiner Gasflamme teilweise in Sulfamid übergehend. Bei allmählichem Erhitzen NH_3 entwickelnd; schmilzt bei 250° unter völliger Zersetzung. TRAUBE (*Ber.* 26, (1893) 612).

	Berechnet.	TRAUBE. Gefunden.
N	29.16	33.33
S	29.29	33.68

B. $(SO_2.NH)_3$. *Sulfomelid.* — Entsprechend dem Cyamelid; nach HANTZSCH u. STUER:

```
   O            O             O                        OH          O          OH
     \\        /  \        //                            \       /   \       /
  HN //  S             S \\  NH     resp. aci-Form:     N //  S          S \\  N
         |             |              (Salze)                 |          |
         O             O                                      O          O
           \         /                                          \      /
               S                                                   S
           O //  \\ NH                                        OH /  \\ N
```

In freiem Zustande zwar in Lsg. beständig, aber nicht isoliert. Man kennt ein NH_4-Salz (vgl. BB.) und ein Ba-Salz.

BB. $(NSO.ONH_4)_3$ (?). *Ammoniumsalz des aci-Sulfomelids.* — Die bereits von TRAUBE (*Ber.* 25, (1892) 2472) beobachtete Gallerte, welche bei Darst. des Sulfamids nach HANTZSCH u. HOLL (S. 688) entsteht, wird mit dem darin noch enthaltenen Ligroin so lange erhitzt, bis das Destillat beim Schütteln mit einer $BaCl_2$-Lsg. keine Trübung mehr erleidet. Hierbei destillieren u. a. noch unerforschte Rk.-prodd., bald kristallinische, bald sirupöse Anflüge, meist farblos, manchmal auch gelb, in W. überaus lösl., die sich im Exsikkator verflüchtigen, mit NaOH Ammoniak geben und mit Säuren SO_2, sowie ein der Cyansäure ähnlich riechendes Gas (monomolekulares Sulfimid?) liefern. Sie geben mit $BaCl_2$ ein Gemisch von $BaSO_4$ und $BaSO_3$, mit $AgNO_3$ eine voluminöse Fällung, die bald Ag_2S abscheidet. Der Rückstand der Destillation wird durch Ae. oder Ligroin von Campher (herrührend von der Darstellung des Sulfurylchlorids) befreit, sodann mit W. versetzt, und schließlich abdestilliert, ausgewaschen und abgepreßt. Durch Dialysieren läßt sich diese Gelatine nicht reinigen, sie ist dagegen in reinerem Zustande erhältlich, wenn man zu der, wie beschrieben, gereinigten Ligroin-Suspension soviel W. zusetzt, daß sich die Gallerte bei 60 bis 70° größtenteils löst, alsdann die wss. Lsg. vom Ligroin abhebt und längere Zeit bei 0° stehen läßt, wobei sich das NH_4-Salz wieder in Flocken abscheidet. Man filtriert, wäscht einige Male mit W. aus, preßt auf Thon ab und trocknet im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz. — Noch stark mit NH_4Cl verunreinigt. Ll. in verd. Säuren, wird durch Alkalien wieder gefällt. Die saure Lsg. wird durch W. allmählich zersetzt, jedoch fällen Alkalien selbst nach kurzem Kochen wieder das gelatinöse Produkt. Völlige Zers. ist erst durch Erhitzen im Bombenrohr auf 150° mit konz. HCl zu erreichen. HANTZSCH u. STUER (*Ber.* 38, (1905) 1022).

	Berechnet.	HANTZSCH u. STUER. Gefunden.				
N	29.16	28.49	28.52			
S	33.33	32.71	32.50	32.91	32.73	32.29

Nach Abzug des beigemengten NH_4Cl, welches durch Cl-Bestimmung ermittelt wurde.

C. *Imidosulfinsäure.* $NH(SO_2H)_2$. — Die freie Säure ist unbekannt. DIVERS u. OGAWA (*J. Chem. Soc.* 79, (1901) 1099) beschreiben ein NH_4-Salz (siehe besonders dieses, CC.), ein K-Salz, vgl. Bd. II, 1, S. 68 u. 482, und ein Ba-NH_4-Doppelsalz.

CC. *Ammoniumimidosulfit.* $NH(SO_2NH_4)_2$. — Bewahrt man $NH_2.SO_2NH_4$ unter Abschluß von Feuchtigkeit in dem Darstellungsgefäß bei 35° auf, so zersetzt es sich, z. T. nach: $2NH_2.SO_2NH_4 = NH_3 + NH(SO_2NH_4)_2$. Die zurückbleibende, wachsartige, orangefarbene M. wird mit warmem A. von 95 % mehrfach ausgeschüttelt, bis der Rückstand farblos ist, worauf mit A. von 90 % bei 50° weiter geschüttelt wird; kühlt man diese letzten Extrakte, so kristallisiert das NH_4-Salz aus. Es kann durch Waschen mit absol. alkohol. NH_3 und Umkristallisieren aus A. von 90 % gereinigt werden. Die Mutterlaugen können zum Ausschütteln neuer Substanzmengen verwendet werden, auch kann aus der ersten Mutterlauge durch Kühlen mit Eis und Kochsalz eine allerdings weniger reine Menge des Salzes erhalten werden, das wie beschrieben zu reinigen ist. Schließlich wäscht man mit alkohol. NH_3, trocknet auf Thon unter einer Glasglocke und zum Schluß über KOH. — Kleine, glimmerglänzende Nadeln, die sich bei mäßigem Erhitzen in flüchtige Substanzen, S, $(NH_4)_2SO_4$ und $NH(SO_3NH_4)_2$ zersetzen. Schmelzen tritt auch bei 150° nicht ein. Das bei 80° entstehende Sublimat ist wahrscheinlich $(NH_4)_2S_2O_5$, sowie unverändertes Imidosulfit. — Kaum zerfließlich und, frisch bereitet, von neutraler Rk. Schmeckt unangenehm schweflig, ist unl. in A. und unterscheidet sich hierdurch von $NH_2.SO_2NH_4$. Ll. in W. mit dem es sich leicht zu Thiosulfat und Amido-

sulfonat zersetzt, besonders dann, wenn nach Zusatz von HCl erwärmt wird. DIVERS u. OGAWA (*J. Chem. Soc.* **79**, (1901) 1099).

	Berechnet.	DIVERS u. OGAWA. Gefunden.	
Ammoniakstickstoff	15.64	15.86	15.74
Imidstickstoff	7.82	7.29	
Gesamtstickstoff	23.46	23.15	
Schwefel	35.75		36.02

D. *Imidosulfosäure.* $NH(SO_3H)_2$. — Identisch mit der Sulfamidinsäure FREMY's und der Disulfammonsäure von CLAUS u. KOCH. — Durch Zers. des Pb-Salzes mit H_2S. BERGLUND (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1876) 452). — Nur in Lsg. bekannt, ziemlich leicht in H_2SO_4 und $NH_2.SO_3H$ zerfallend. Dieselbe Zers. erleiden auch die Salze beim Kochen mit Säuren, weshalb $BaCl_2$ beim Kochen in schwach saurer Lsg. nur die Hälfte der H_2SO_4 in $BaSO_4$ verwandelt, RASCHIG, und KOH den NH_3-Rest nicht in Freiheit setzt. BERGLUND. $BaCl_2$ bewirkt in den Lsgg. der Salze einen voluminösen Nd., der sich beim Ansäuern in der Kälte bis auf eine geringe Menge entstandenen Sulfats wieder auflöst. Erhitzt man die S. oder ihre Salze im Rohr mit konz. HCl auf 150°, so tritt vollständige Spaltung ein. RASCHIG (*Ann.* **241**, (1887) 161).

Für die Darst. der Salze ist besonders charakteristisch diejenige des NH_4-Salzes (vgl. unten) und des K-Salzes (Bd. II, 1, S. 68). — Man kennt zwei Reihen von Salzen, solche in denen drei und solche in denen nur zwei H-Atome der Säure durch Metall ersetzt sind. Die ersteren werden als basische Amidosulfonate bezeichnet: sie sind im allgemeinen schwerer lösl. als die sog. neutralen Amidosulfonate. Die neutralen Schwermetallsalze sind großenteils lösl., die basischen und die Erdalkalisalze sind unlösl. Interessant ist ein Bleisalz, welchem die Formel $HOPbN:(SO_3PbOH)_2$ zukommt, BERGLUND, DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 943; **69**, (1896) 1620) und besonders eine Reihe von Merkurisalzen, in welchen Hg am Stickstoff gebunden ist, während die beiden anderen H-Atome durch ein beliebiges anderes Metall ersetzt sein können; in diesen Salzen ist nämlich das Hg besonders fest gebunden und kann z. B. durch Zusatz von NaOH nicht gefällt werden, sodaß sie als Salze einer, auch isolierbaren Säure $Hg[N(SO_3H)_2]_2$ aufgefaßt werden können. BERGLUND, DIVERS u. HAGA.

DD. *Imidosulfosaures Ammonium.* a) $N(NH_4)(SO_3NH_4)_2$. *Basisches Salz.* α) *Wasserfrei.* — Identisch mit dem sog. pyrosulfaminsauren oder sulfaminsauren Ammonium; Sulfamid von DUMAS; trocknes oder wasserfreies schwefelsaures Ammonium, Sulfatammon von H. ROSE (ROSE's Parasulfatammon vgl. $NH(SO_3NH_4)_2$). — Vgl. auch diesen Bd. S. 217. — JACQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, (1843) 293) hielt das Salz fälschlich für identisch mit dem Prod., welches bei seiner Umkristallisation entsteht (von BERGLUND als $NH(SO_3NH_4)_2$ erkannt) und gab ihm die für b) zutreffende Formel $3NH_3,2SO_2$, WORONIN (*J. russ. phys. Ges.* 3, (1859) 273) erkannte, daß beide Prodd. Ammoniumsalze derselben Säure sind, derart, daß das umkristallisierte Prod. ein saureres Salz sei. Er faßte letzteres als $NH_4.H.O_2.S_2O_4.N_2H_4$ auf. BERGLUND (*Lunds Univers. Årsskr.* **1876**, Bd. 12, 12; *Bull. soc. chim.* [2] **97**, (1876) 452) ermittelte die richtige Formel der Verb.; über dieselbe auch RASCHIG (*Ann.* **241**, (1887) 161); DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 943).

Durch Einwirkung von NH_3 auf Schwefeltrioxyd. H. ROSE (*Pogg.* **32**, (1834) 81; **74**, (1848) 471; **49**, (1840) 183). Man läßt SO_3, dargestellt durch Erhitzen von rauchender H_2SO_4 und nochmalige Sublimation, unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit als Dampf in einen mit gasförmigem NH_3 gefüllten Kolben treten, so daß das NH_3 stets im Ueberschuß bleibt. Ist das SO_3 vollständig verdampft, so schmilzt man das entstandene pulverförmige Prod. und leitet in die geschmolzene Masse NH_3, bis sie bei der anfänglich zum Schmelzen erforderlichen Temp. zu erstarren beginnt. So erhält man eine fast weiße, luftbeständige Kristallmasse, welche sich in W. unter Wärmeabsorption löst und deren Lsg., an der Luft oder im

Vakuum verdunstet, Kristalle liefert. JACQUELIN. — ROSE leitet getrocknetes NH_3 in eine Flasche, deren Wandungen mit einer nicht zu dicken Schicht von SO_3 gleichmäßig belegt sind, und welche in einer Kältemischung steht. Er erhält dabei vier verschiedene Prodd.: a) An der Oberfläche des Anhydrids eine lockere Kruste von „neutralem Sulfatammon". — b) Darunter eine glasartige, harte M. von „saurem Sulfatammon", welche sich, auch wenn die Flasche ein Jahr lang mit NH_3-Gas gefüllt gehalten wird, nicht mit NH_3 sättigt. — c) „Parasulfatammon", identisch mit dem sauren imidosulfosauren Ammonium, DIVERS u. HAGA, welches aus der wss. Lsg. des „Sulfatammons" zuerst kristallisiert und durch Behandeln mit $BaCO_3$ von anhängender H_2SO_4 befreit wird. — d) Zerfließliches $(NH_4)_2SO_4$, welches über konz. H_2SO_4 aus der Mutterlauge von c) in undeutlichen, schwach sauren Nadeln kristallisiert. — Die Angabe von JACQUELAIN, daß das durch trockene Rk. erhaltene Sulfatammon mit dem durch Umkristallisieren erhaltenen Prod. identisch sei, und daß dem trockenen Prod. nur NH_3 anhänge, ist unrichtig, da das basische Salz beim Umkristallisieren wenigstens teilweise in neutrales übergeht. DIVERS u. HAGA. — Weißes, trockenes, amorphes, bitterschmeckendes Pulver, neutral reagierend, bei Abwesenheit von S. luftbeständig. ROSE. Verliert, entgegen Angaben von JAQUELAIN, über H_2SO_4 kein oder fast kein NH_3; in einem trocknen Luftstrom gegen zwei Stunden auf 100 bis 120° erhitzt, verlor es 5.4%, und enthielt immer noch basisches Salz. DIVERS u. HAGA. Es löst sich in 9 T. W., verändert sich in dieser Lsg. bei langem Aufbewahren nicht und entwickelt daraus mit CaO $^3/_4$ des N als NH_3, während $BaCl_2$ einen zunehmenden Nd. von $BaSO_4$ bewirkt, der aber selbst beim Kochen nur der Hälfte der gesamten, in dem Salze enthaltenen H_2SO_4 entspricht. $SrCl_2$ trübt nach acht Tagen, $CaCl_2$ auch dann nicht; beide Salze fällen beim Kochen. Beim Digerieren mit $Ca(OH)_2$ bleibt $CaSO_4$ in Lsg., Bleizucker trübt erst allmählich, schneller beim Erwärmen. Warme konz. H_2SO_4 löst schwierig, ohne Entw. von SO_2, und scheidet das Salz beim Erkalten wieder ab. A. wirkt weder lösend noch chemisch verändernd. ROSE.

		ROSE.	
$4NH_3$	29.97	29.29	
$2SO_3$	70.03	70.75	70.15
$NNH_4(SO_3NH_4)_2$	100.00	100.04	

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Durch Fällen einer konz. Lsg. von b) mit höchst konz. NH_3. Statt des NH_4-Salzes läßt sich besser das K-Salz verwenden, weniger gut das Na-Salz, weil dann Na in den Nd. eingeht. Gasförmiges NH_3 tut dieselben oder noch bessere Dienste. — Kristallinisches Pulver; wenn im geschlossenen Gefäß aus NH_3 umkristallisiert oder wenn durch Verdunsten der NH_3-Lsg. über KOH gewonnen, größere Kristalle, dem Trikaliumsalz ähnlich. Asymmetrisch, klar, glänzend, jedoch allmählich verwitternd, wobei NH_3 entweicht. Riecht, wenn trocken, schwach nach NH_3. Kann in einer NH_3-Atmosphäre über KOH längere Zeit unverändert aufbewahrt werden. Geht beim Erhitzen in das Diammoniumsalz über, verliert bei stärkerer Hitze NH_3 und H_2O und verwandelt sich in Sulfat. Zersetzt sich beim Lösen in W. in das Diammoniumsalz und NH_3, beim Verdunsten der Lsg. an der Luft hinterbleibt nur ersteres. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 948).

		DIVERS u. HAGA.
	Berechnet.	Gefunden.
Verlust von NH_3 u. H_2O bei 160°	14.2	16.0
S	26.0	25.4

b) $NH(SO_3NH_4)_2$. *Neutrales Salz.* — Identisch mit ROSE's Parasulfatammon und mit dem Prod. der Umkristallisierung des Sulfatammons. Geschichte vgl. a). — 1. Durch Umkristallisieren von a). — 2. Als Nebenprodukt bei der Bereitung von a) nach JACQUELAIN-ROSE. — 3. Durch Hydrolyse der Produkte, welche beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine eiskalte Lsg. von Am-

moniumsulfit entstehen. FREMY (*Ann.* 56, (1845) 315). — 4. Man leitet dampfförmiges HSO_3Cl in einen Kolben, in welchem sich stets ein Ueberschuß von NH_3-Gas befindet, löst das entstandene basische Salz in möglichst wenig W. und verdunstet die Lösung bei gewöhnlicher Temp. Dabei bleibt das NH_4Cl in der Mutterlauge. BERGLUND. — 5. Man trägt in durch Eiswasser gekühltes HSO_3Cl oder Pyrosulfurylchlorid Ammoniumkarbamat in kleinen Anteilen ein, schüttelt das gebildete NH_4Cl mit A. aus und kristallisiert den Rest aus W. um. MENTE (*Ann.* 248, (1888) 263). — 6. Durch Erhitzen von $NH_2.SO_3NH_4$ auf 160°, wobei NH_3 entweicht. BERGLUND. — 7. Durch Umsetzung anderer Imidsulfate mit NH_4-Salzen, DIVERS u. HAGA: a) Durch Umsetzung des basischen Baryumimidosulfats mit $(NH_4)_2SO_4$ nur unvollkommen, dagegen mit befriedigendem Resultat, wenn das basische Ba-Salz zuerst mit der ber. Menge verd. H_2SO_4 in das neutrale übergeführt wurde. — b) Durch Umsetzung des Hydroxybleisalzes (vgl. Imidosulfosäure, S. 679) mit $(NH_4)_2CO_3$. — c) Durch Umsetzung des Trisilbersalzes mit NH_4Br und Eindampfen der Lsg. unter zeitweiligem Zusatz von etwas NH_3.

Farblose, glänzende, wasserhelle Kristalle. Monoklin; a : b : c = 1.6443 : 1 : 0.9672; β = 92°45'. Beobachtete Formen: a {100}, m {110}, o {111}, w {$\bar{1}$11}, q {021}. Meist prismatisch nach der Vertikalachse. w und q selten. (110) : (1$\bar{1}$0) = *117°18'; (111) : (1$\bar{1}$1) = *78°25'; (100) : (111) = *65°24'; (110) : (111) = 40°51'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 80°48'; ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$11) = 42°6'. Vollkommene Spaltbarkeit nach a, unvollkommene nach c {001}, welches nicht als Kristallfläche auftritt. MUNRING (*Z. Kryst.* 14, (1888) 62). D. 1.965, MENTE. Reagiert neutral, ROSE, doch wird die Lsg. infolge Hydrolyse bald sauer. BERGLUND. Schmilzt beim Erhitzen ohne Zers.; an der Luft weiter erhitzt entwickelt es erst vorwiegend NH_3, dann vorwiegend SO_2, welche beide sich zu einem Sublimat von $(NH_4)HSO_3$ verdichten, während in der Hauptsache $(NH_4)HSO_4$ zurückbleibt. ROSE. JACQUELAIN will dasselbe Resultat beim Erhitzen im NH_3-Strom erhalten haben. Dagegen fanden DIVERS u. HAGA, daß das Salz beim Erhitzen im Vakuum bei 357° schmilzt und dann ins Sieden gerät, wobei sich, abgesehen von sehr geringen Mengen von Zersetzungsprodd. der Dampf der Flüssigkeit wieder unverändert als Sublimat kondensiert; hierbei entweicht nur wenig NH_3 und auch nach zwei Stunden langem Erhitzen besteht der Rückstand noch größtenteils aus unverändertem, mit wenig saurem Sulfat vermischtem Salz. Erhitzt man stärker, so kann man das geschmolzene Salz gleichsam am Rückflußkühler kochen, allerdings ist die Zers. hier ein wenig stärker, auch entweicht Stickstoff. DIVERS u. HAGA. — Die wss. Lsg. gibt beim Verdunsten an der Luft ein Gemenge von Ammoniumsulfat und H_2SO_4. Frisch bereitet wird sie durch kalte $BaCl_2$-Lsg. nicht gefällt, außer nach Zusatz von NH_3, wobei sich ein in HCl lösliches Ba-Salz ausscheidet, das sich beim Stehen in seideglänzende Nadeln verwandelt. Die mit $BaCl_2$ versetzte Lsg. trübt sich bei Zusatz von Cl oder HCl oder bei anhaltendem Kochen, wobei die Hälfte des S als $BaSO_4$ gefällt wird. $MnSO_4$, $CuSO_4$ und $AgNO_3$ fällen die wss. Lsg. nicht, Bleiessig fällt weiße Flocken.

	Ber. BERGLUND.	JACQUELAIN. Nicht umkrist.	ROSE. umkrist.	BERGLUND.	
$3NH_3$	24.17	25.36	24.47	23.78	23.75
$2SO_3$	75.83	77.22	77.75	75.23	75.88
$NH(SO_3NH_4)_2$	100.00	102.58	102.22	99.01	99.63

III. Amidoverbindungen.

Uebersicht: A. Amidosulfinsäure. $NH_2.SO_2H$: S. 682. — AA. Ammoniumamidosulfit. $NH_2.SO_2NH_4$: S. 683. — B. Zers.-Prod. des Ammoniumamidosulfits. a) Säure $N_2H_4S_2O_3$:

S. 684. — b) $N_4H_{12}S_5O_{10}$: S. 684. — c) $(NH_3)_4(SO_2)_3$. Vielleicht Triammoniumnitrilosulfit $N\equiv(SO_3NH_4)_3$: S. 684. — C. Amidosulfosäure. $NH_2.SO_3H$: S. 685. — CC. Hydrazinamidosulfat. $NH_2.SO_3H,N_2H_4$: S. 687. — CC[1]. Ammoniumamidosulfat. $NH_2.SO_3NH_4$: S. 687. — CC[2]. Hydroxylaminamidosulfat. $NH_2.SO_3H,NH_2OH$: S. 688. — D. $SO(NH_2)_2$. Thionylamid: S. 688. — E. $SO_2(NH_2)_2$. Sulfamid: S. 688. — F. $NH_2.SO_2.NH.SO_2NH_2$. Imidosulfamid: S. 689.

A. *Amidosulfinsäure.* $NH_2.SO_2H$. — Trocken zweifach-schwefligsaures Ammon oder Sulfitammon von Rose, Thionaminsäure von Schiff, nach Divers (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 104; *C.-B.* **1900**, I, 1259) nur ein Zersetzungsprod. von $NH_2.SO_2NH_4$. — Trockenes SO_2 verdichtet sich mit trockenem NH_3 schnell zu einer hellbraunen M., die durch W. farblos wird, Döbereiner (*Schw.* **47**, 120; *Berzel. J. B.* **7**, (1826) 151), zu einer anfangs schmierigen, gelbroten M., die sich bei längerem Aufbewahren in der Kälte in gelbrote Nadelsterne umwandelt, Rose (*Pogg.* **33**, (1834) 235; **42**, (1837) 415; **61**, (1844) 397; *Berzel. J. B.* **15**, 167; **18**, 173; **25**, 262). Die Angabe von Rose, daß sich NH_3 und SO_2 stets nach gleichen Verhältnissen und nur zu dieser Verb. kombinieren, ist unrichtig, in seiner ersten Arbeit hatte er ganz richtig das Gegenteil beobachtet. Vgl. Ammoniumamidosulfit (S. 683) und $(NH_3)_4(SO_2)_3$ (S. 684). — Die Vereinigung von NH_3 mit SO_2 geht unter Wärmeentbindung vor sich, welche das Rk.-Prod. zersetzen würde. Daher arbeitet man unter Kühlung bei etwa 0°, stets bei sorgfältigstem Ausschluß von W., indem man NH_3 zu überschüssigem SO_2 treten läßt, derart, daß das Zuleitungsrohr des letzteren sich in einem umgekehrten, mit Hg abgeschlossenen Kolben befindet und oberhalb des Hg-Niveaus endigt, während das Zuleitungsrohr für NH_3 unterhalb des Hg-Niveaus bleibt, wodurch Verstopfung vermieden wird. — Gelb, kristallinisch, Schumann (*Z. anorg. Chem.* **23**, (1900) 43). Sehr hygroskopisch, sll. in W. und in allen Flüssigkeiten, die auch nur spurenweise W. enthalten. Die wss. Lsg. ist farblos, reagiert schwach sauer und entwickelt auf Zusatz von Säure SO_2, ohne daß sich S abscheidet. Beim Kochen der angesäuerten Lsg. erfolgt jedoch bald Abscheidung von S,. ebenso wenn man die einige Tage aufbewahrte Lsg. ansäuert. Beim Verdunsten der Lsg. im Vakuum entsteht $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)_2S_3O_6$, H. Rose, Schumann. Letzterer wies außerdem in der frisch bereiteten Lsg. noch SO_2, $H_2S_2O_3$ und $H_2S_2O_5$ nach. — Das Salz wird an der Luft weiß und zerfließt schnell, H. Rose. Die frisch bereitete Lsg. gibt beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure S, SO_2 und H_2SO_4; konz. H_2SO_4 entwickelt aus der verd. frischen Lsg. nur SO_2, aus der konz. wird zugleich S gefällt. $BaCl_2$ fällt aus der frischen Lsg. $BaSO_4$, das Filtrat gibt beim Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure S und SO_2. $CuSO_4$ fällt die frisch bereitete Lsg. nicht, liefert aber beim Kochen CuS. $HgCl_2$ gibt einen weißen Nd., bei Ggw. überschüssiger Amidosulfinsäure schwarzes HgS. Gegen $AgNO_3$ verhält sich die Lsg. wie eine solche von Thiosulfat und Trithionat, H. Rose. — Die Angabe von Rose, daß beim Kochen der frischen, nicht zu konz. Lsg. mit KOH bis zur Vertreibung des NH_3 und Erkaltenlassen, beim Ansäuern mit HCl sich SO_2 entwickelt, ohne daß sich S ausscheidet, ist nach Schumann irrtümlich, da ja Trithionat beim Kochen mit KOH in Sulfit und Thiosulfat zerfällt, welch letzteres beim Ansäuern S abscheiden muß. Eine konzentriertere Lsg. verhält sich natürlich ebenso. Beim Verdunsten der mit KOH versetzten Lsg. im Vakuum zur Trockne hinterbleiben Kristalle von K_2SO_4 und eine Mutterlauge von Thiosulfat (oder Trithionat?). H. Rose. Beim Kochen der trockenen Verb. mit CS_2 sublimiert $(NH_3)_4(SO_2)_3$, vgl. S. 684.

Konstitution. — Die Formulierung NH_2SO_2H ist von Schiff (*Ann.* **140**, (1866) 126) vorgeschlagen worden. Aeltere Ansichten vgl. Millon (*Ann. Chim. Phys.* **69**, (1839), 69); Forchhammer (*Compt. rend.* **4**, (1837) 395;

Berzel. J. B. **18**, 172). Für gewisse organische Derivate kommt auch die Formulierung $(OH)_2S:(NH_2)_2$ in Betracht, MICHAELIS u. STORBECK (*Ann.* **274**, (1893) 192); MICHAELIS (*Ber.* **24**, (1891) 749). SCHUMANN diskutiert auch die betaïnähnliche Formulierung $O{=}S\begin{smallmatrix}\diagup NH_3\\ |\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$.

			SCHUMANN.	
NH_3	21	20.76	20.97	20.6
SO_2	79	79.1	78.4	78.7
$NH_2.SO_2H$	100	99.86	99.37	99.3

AA. *Ammoniumamidosulfit, amidosulfinsaures Ammonium.* $NH_2.SO_2NH_4$. — a) (Vgl. auch b)). ROSE's Sulfitammon war wohl meist eine Verb. dieses Salzes mit der freien Säure. Man verfährt wie zur Darst. der letzteren, arbeitet aber mit einem Ueberschuß von NH_3. Kühlt man dabei auf —5 bis —7°, so erhält man harte, rote Stücke, zuweilen auch warzig anschießende Kristallkonglomerate. Bei unzureichender Kühlung resultiert eine zähe, rote, schmierige M. von wechselnder Zusammensetzung. — Weit weniger hygroskopisch als die freie Säure, beim Stehen an der Luft einige Zeit haltbar, schließlich in ein weißes, bröckeliges Pulver übergehend. Verändert sich bei längerem Aufbewahren im Exsikkator nicht, beginnt bei etwa 65° zu schmelzen, wobei unter NH_3-Entw. eine gelbe M. entsteht, die nur unter starker Abscheidung von S in W. lösl. ist. Bei stärkerem Erhitzen über freier Flamme erhält man ein orangerotes Sublimat, das sich gleichfalls nur unter Abscheidung von S löst. Die Verb. sublimiert übrigens nicht vollständig. — Unter W. hält sich die rote Farbe kurze Zeit, doch tritt bald Lsg. ein, bei gelindem Erwärmen fast momentan, wobei sich NH_3 entwickelt. Die wss. Lsg. ist gelblich, ganz schwach alkal. reagierend, und nimmt auf Zusatz von SS. eine karmoisinrote Färbung an, die jedoch bald verschwindet. Bei Säurezusatz tritt Schwefelausscheidung erst beim Erwärmen ein. Die Lsg. vermag metallisches Hg aufzulösen, wobei die Oberfläche des Metalls trübe und schwach rötlich wird. SCHUMANN (*Z. anorg. Chem.* **23**, (1900) 43) vgl. jedoch b)).

b) Nach DIVERS (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 104; *C.-B.* **1900**, I, 1259) ist a) nur ein Gemisch von Zers.-Prodd. der reinen Sbst. DIVERS u. OGAWA (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 327) gewannen einen Körper der gleichen Zus. jedoch von ganz anderen Eigenschaften, als sie Ae., welcher durch Na von W. und A. befreit war, in einem Kolben, welcher sich in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung befand, mit trocknem NH_3 sättigten und dann unter fortwährendem Schütteln einen langsamen Strom von SO_2 in die Flüssigkeit einleiteten. Das aus dem Kolben herausführende Gasabzugsrohr tauchte unter Hg. Wenn die aus diesem Rohre abziehenden Gase nur noch schwach nach NH_3 riechen, so wird die Zuleitung von NH_3 eingestellt. Mit 20 ccm Ae. läßt sich 1 g Subst. darstellen. Man gießt sodann unter sorgfältiger Fernhaltung der Luft in einer NH_3-Atmosphäre den über dem Nd. stehenden Ae. ab und entfernt den Rest des Ae. durch Ueberleiten eines Stromes von gasförmigem NH_3. Dabei darf der Kolben nie aus der Kältemischung entfernt werden, weil sonst unter Gelbfärbung Zers. eintritt. — Getrocknet etwas haltbarer, jedoch auch noch rasch veränderlich. — Weiß, scheinbar kristallinisch, vielleicht im NH_3-Strome etwas flüchtig. Sehr zerfließlich, verliert an der Luft NH_3. Löst sich unter Erhitzung und Zischen in W., welche Lsg., wenn mit Eiswasser hergestellt, alle Rkk. des Ammoniumsulfits liefert. Nur bereits zersetztes Salz zeigt auch andere Reaktionen. — Ll. in abs. A. unter B. von Aethylammoniumsulfit; wl. in trockenem Ae. — Wird bereits bei gewöhnlicher Temp. unter Zers. orangefarbig und gibt bei 30 bis 35° ein Gemisch von festen und flüssigen orangefarbenen Substanzen, unter Verlust der Hälfte des NH_3, in welchem — neben anderen unaufgeklärten Substanzen — $SO_2(NH_2)_2$, die Säuren $N_2H_4S_2O_3$, $N_4H_{12}S_5O_{10}$, $NH(SO_2NH_4)_2$ (siehe diese Substanzen unter B), Amidosulfat, Thiosulfat, viel Sulfat, sowie S und Imidosulfat nachgewiesen wurden.

a)		Schumann.		
NH_3	34.7	33.4	34.43	34.58
SO_2	65.3	65.45	65.5	65.34
$NH_2.SO_2NH_4$	100.0	98.85	99.93	99.92

b)		Divers u. Ogawa.
NH_3	34.69	35.09
SO_2	65.31	64.91
$NH_2.SO_2NH_4$	100.00	100.00

B. *Zersetzungsprodukte des amidosulfinsauren Ammoniums.* a) *Säure* $N_2H_4S_2O_3$.— Vielleicht $NH_2.SNH.SO_3H$ oder $NH\langle\begin{array}{l}SO_2-O\\ \quad\quad |\\ S-NH_3\end{array}$. — Zieht man den bei schwachem Erwärmen von Ammoniumamidosulfit verbleibenden Rückstand mit A. von 95 % aus, kühlt die erhaltene Lsg. ab und leitet NH_3 ein, so fällt das NH_4-Salz dieser Säure in weißen Kriställchen aus, die über konz. H_2SO_4 Ammoniak abgeben. Reagiert gegen Lackmus schwach sauer, gibt beim Kochen in wss. Lsg. mit HCl etwas S aber kein SO_2, liefert, trocken oder in Lsg. auf höhere Temp. erhitzt S, SO_2 und SO_3. — Die Verb. ist eine einbasische Säure; es wurden von ihr ein NH_4-, K-, Ba- und Pb-Salz dargestellt. Divers u. Ogawa (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 334; *Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 104). — Miolati (*Guareschi, Nuova encicloped. Chim.* IV, 584) schlägt auch die Formeln $NH_2.SO.O.SO.NH_2$ (Amid der pyroschwefligen Säure) oder $NH_2.S(OH)NH.SO.OH$ vor, doch spricht gegen diese Formeln, daß der Körper mit HCl selbst beim Kochen nicht SO_2 entwickelt. Ephr.

b) $N_4H_{12}S_5O_{10}$. — Löst man zwecks Darst. von $NH(SO_2NH_4)_2$ das Zersetzungsprod. von $NH_2.SO_2NH_4$ in A. von 95 %, so färbt sich derselbe gelb und gibt beim Verdunsten im Exsikkator kurze, dicke, würfelähnliche Prismen von zwei mm Größe. Die gelbe Farbe derselben macht einer weißen Platz, wenn man sie in A. von 95 % einträgt und denselben unter Eiskühlung mit NH_3 sättigt, dann den A. abgießt und dies Verfahren so oft wiederholt, bis sich die Hauptmenge gelöst hat und nur ein kleiner weißer Rückstand von Imidosulfit hinterbleibt. Läßt man die Lsg. nun einige Zeit an der Luft, dann über H_2SO_4 stehen, so verflüchtigt sich das NH_3 und die Kristalle fallen wieder aus. Mit A. gewaschen sind sie farblos; aus der Mutterlauge kristallisieren noch gelbe Krusten, die durch das gleiche Verfahren wieder gereinigt werden können. — Unverändert umkristallisierbar und jahrelang unverändert haltbar. Neutral, von bitterem, nicht schwefligem Geschmack. Ll. in W. und sehr zerfließlich, die Lsg. ist sehr beständig. Entwickelt mit KOH Ammoniak. Gibt auch bei Ggw. von NH_3 keinen Nd. mit $BaCl_2$. Entfärbt Jodlsg. nicht, kaltes $KMnO_4$ nur langsam, gibt keine Rk. mit $FeCl_3$. Die Lsg. wird bald stark sauer und entwickelt viel SO_2. Divers u. Ogawa (*J. Chem. Soc.* **79**, (1901) 1102).

		Divers u. Haga.	
	Berechnet.	Gefunden.	Mittel.
N	14.43	14.22	
S	41.24	40.99	

c) $(NH_3)_4(SO_2)_3$. — Vielleicht Triammoniumnitrilosulfit, $N\equiv(SO_2NH_4)_3$. — Nach Divers (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 104; *C.-B.* **1900**, I, 1259) nur ein Gemisch von Zersetzungsprodukten des $NH_2.SO_2NH_4$. — Kocht man $NH_2.SO_2H$ unter sorgfältigstem Ausschluß von Feuchtigkeit am Rückflußkühler mit CS_2, so entwickelt sich NH_3 und es bildet sich am Kühler, besonders wenn man eine Stelle desselben sehr kalt hält, ein dunkelrotes, deutlich kristallinisches Sublimat; äußerst hygroskopisch, besonders wenn noch Spuren von CS_2 zugegen sind. In W. sll. zu einer gelben Flüssigkeit, die schwach sauer reagiert und auf Zusatz von SS. Rotfärbung zeigt, die jedoch in wenigen Sekunden verschwindet. Schumann (*Z. anorg. Chem.* **23**, (1900) 53).

			Schumann.	
NH_3	26.1	25.7	25.62	25.5
SO_2	73.9	73.5	73.56	73.62
$(NH_3)_4(SO_2)_3$	100.0	99.2	99.18	99.12

C. *Amidosulfosäure.* $NH_2.SO_3H$. — Sulfaminsäure oder Pyrosulfaminsäure von Rose. — In Lsg. zuerst von Rose erhalten, als er „Sulfatammon" (imidosulfosaures Ammonium), vgl. S. 679, mit Bleiessig fällte und das Bleisalz mit H_2S zersetzte. — 1. Man sättigt eine wss. Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat mit SO_2, läßt einige Zeit stehen und dampft dann auf dem Wasserbade bis zur B. einer Kristallhaut ein. Beim Abkühlen kristallisiert dann $NH_2.SO_3H$ in reichlicher Menge aus; die Mutterlauge liefert noch ein wenig davon, setzt jedoch auch Ammoniumsulfat ab, Raschig (*Ann.* **241**, (1887) 61). — Krafft u. Bourgois (*Ber.* **25**, (1892) 472) leiten vor der Verarbeitung noch zwei Tage lang einen langsamen Strom von SO_2 durch die Flüssigkeit. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 1634) fanden, daß man statt des Hydroxylaminchlorhydrats mit demselben Erfolge andere Salze dieser Base oder die freie Base selbst verwenden kann, und daß das einzige direkte Nebenprod. der Rk. $(NH_4)HSO_4$ ist; sie ziehen die Verwendung von Hydroxylaminsulfat vor, da erstens dieses Salz reiner und bequemer zu erhalten ist als das Chlorhydrat, und da zweitens die entstehende H_2SO_4 die Löslichkeit der $NH_2.SO_3H$ verringert. Sie sättigen eine eiskalte Lsg. von Hydroxylaminsulfat in 4 bis 5 T. W. mit SO_2, lassen einen Tag unter Luftabschluß stehen, vertreiben sodann das überschüssige SO_2 durch einen Luftstrom und setzen die Lsg. in einen Exsikkator, wo die Säure alsbald in schönen Kristallen auskristallisiert, die dreimal mit Eiswasser auszuwaschen sind. — 2. Entsteht bei der Hydrolyse von Sulfamid (S. 688). — 3. Durch Verseifung von Nitrilosulfat: zwei Mol. $NaNO_2$ und drei Mol. Na_2CO_3 werden in soviel W. gelöst, daß das Gesamtgewicht das 18 fache des angewandten $NaNO_2$ beträgt, und darauf die Lsg. mit SO_2 gesättigt, bis dieselbe gegen Lackmus gerade sauer reagiert. Auf Zusatz eines Tropfens konz. H_2SO_4 beginnt heftige Hydrolyse unter Entwicklung von viel SO_2, die entweder durch kurzes Erhitzen oder durch mehrstündiges Stehenlassen zu Ende zu führen ist. Darauf neutralisiert man durch Zusatz von einem Mol. Na_2CO_3 und konzentriert dann durch Kochen wieder auf das ursprüngliche Gewicht von 18 mal dem angewandten Nitrit. Läßt man nun die Lsg. etwa 12 Stunden bei etwa 0° stehen, so kristallisiert das gleichzeitig gebildete Sulfat aus, während die Mutterlauge nach dem Abfiltrieren mit dem 3 bis $3^1/_2$ fachen Gewicht des angewandten Nitrats an konz. H_2SO_4 versetzt und einen Tag lang an einem kühlen Orte aufbewahrt wird. Die so abgeschiedene Amidosulfosäure wird auf Thon getrocknet und mit etwas Eiswasser gewaschen. Zwecks Erzielung guter Kristalle ist mit dem $2^3/_4$ fachen sd. W. auf dem Wasserbade bis zum Eintritt der Lsg. zu verrühren und zur Kristallisation zu stellen. Die Mutterlauge kann durch Zusatz von A. oder konz. H_2SO_4 aufgearbeitet werden. Divers u. Haga. Diese Methode zeichnet sich durch Billigkeit aus, die Methode 1) durch Bequemlichkeit. — 4. Aus Imidosulfaten: Das basische Ba-imidosulfat oder das Ba-Hg-Salz werden in wss. Suspension mit verd. H_2SO_4 bis zur stark sauren Rk. versetzt, auf dem Wasserbade erhitzt und allmählich $Ba(OH)_2$ hinzugefügt, doch so, daß die Rk. sauer bleibt. Man prüft auf Anwesenheit von $NH(SO_3H)_2$ durch Zusatz von überschüss. NH_3 und $Ba(OH)_2$; entsteht damit kein Nd. mehr, so übersättigt man mit $Ba(OH)_2$, kocht, filtriert $BaSO_4$ ab und fällt aus der Lsg. das Ba durch CO_2 auf, worauf man dieselbe eindunstet. Berglund (*Lunds Univers. Årsskr.* Bd. 13; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, (1878) 422). — 5. Man reduziert Hydroxylaminsulfosäure in saurer Lsg. mit Na-Amalgam oder dem Kupfer-Zinkpaar. Auch

Zn und H_2SO_4 kann verwendet werden. Divers u. Haga. Salze der Amidosulfonsäure waren auf diesem Wege bereits durch Berglund (*Bull. soc. chim.* [2] **29**, (1878) 424) dargestellt worden. — 6. Entsteht u. a. bei der Reduktion von Kaliumnitrososulfat mit Na-Amalgam. — 7. Amidosulfosaure *Salze* gewinnt man am besten durch Hydrolyse der Imidosulfate. Berglund. Vgl. die betr. Salze. — 8. Das Einwirkungsprod. von rauchender H_2SO_4 auf Acetonitril zerfällt an feuchter Luft unter Wasseraufnahme nach:

$$\begin{matrix} CH_3.C:N.SO_3H \\ \quad\diagdown NH \\ \quad\diagup \\ CH_3.C:O \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3.C:O \\ \quad\diagdown NH \\ \quad\diagup \\ CH_3.C:O \end{matrix} + H_2N.SO_3H$$

Krafft, Bourgeois u. Eitner (*Ber.* **25**, (1892) 476). — 9. Man leitet in eine konz. wss. Lsg. von Acetoxim SO_2 bis zur Sättigung ein, wobei sich die Verb. nach: $(CH_3)_2C:NOH + H.SO_3H = (CH_3)_2CO + NH_2.SO_3H$ bildet, und entweder direkt, oder bei geringer Konzentration nach dem Eindampfen auskristallisiert. Schmidt (*J. prakt. Chem.* **44**, (1891) 518).

Schöne, große, durchsichtige, luftbeständige Kristalle. Berglund. Rhombisch. a : b : c = 0.9048 : 1 : 1.1487. Beobachtete Formen: b{010}, o{111}, n{120}, r{201}, q{012}. Tafelig nach c oder prismatisch nach der Vertikalachse. (111) : (1$\bar{1}$1) = *73°38′; (111) : (11$\bar{1}$) = *63°38′; (111) : ($\bar{1}$11) = 74°5′; (201) : (20$\bar{1}$) = 47°16′; (012) : (0$\bar{1}$2) = 59°44′; (010) : (120) = 26°41′. Keine Spaltbarkeit, Ebene der opt. Achsen b. A. Fock (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 531). — D.[12] 2.03. Divers u. Haga. Schmp. ca. 200°, Schmidt, scheinbarer Schmp. 205°, Divers u. Haga. Beim Schmelzen an der Luft tritt völlige Zers. ein, Divers u. Haga, unter Entweichen von SO_2, N, H_2O, H_2SO_3, Berglund, und NH_3, Divers u. Haga; bei Abschluß der Luft ist die Zers. selbst bei 260° auf den Verlust von NH_3 beschränkt, während sich der Hauptsache nach Ammoniumimidosulfat bildet; gleichzeitig entsteht noch Ammoniumsulfat, wohl weil Amidosulfosäure in eine Pyrosäure übergeht und das freiwerdende W. hydrolysierend wirkt. Erhitzt man höher als 260°, so erleiden diese Prodd. weitere Zers., es entwickeln sich dichte, weiße Dämpfe, welche SO_3, SO_2 und N enthalten, bei noch höherer Temp. läßt sich die Zers. ausdrücken durch: $5(NH_4SO_3)_2O + 5NH_4N(SO_2)_2O = 6(NH_4)HSO_4 + 3NH(SO_3NH_4)_2 + 2N_2 + NH_3 + 6SO_2 + 2SO_3$; schließlich bleibt nur ein Rückstand von $(NH_4)HSO_4$. Erhitzt man Amidosulfate vorsichtig, so gehen sie in Imidosulfate über. Divers u. Haga, auch Berglund. — $NH_2.SO_3H$ ist ll. in W., Berglund, wenn auch langsam. Löst sich in 5 T. W. von 0°, in 2½ T. W. von 70°; die Löslichkeit wird durch Zusatz von H_2SO_4 stark vermindert, so daß sich in W., welches mit 1/5 bis 1/4 konz. H_2SO_4 versetzt ist, nur 3 T. $NH_2.SO_3H$ auf 100 T. Flüssigkeit beim Stehen in der Kälte lösen. Eine 5%ige Lsg. kristallisiert auf Zusatz von konz. H_2SO_4, eine 2½%ige erst nachdem noch viel $NaHSO_4$ hinzugefügt ist. HNO_3 sowie Eisessig wirken ähnlich wie H_2SO_4, jedoch weniger gut, rauch. HCl fällt nicht. — Luftbeständig und nicht zerfließlich, jedoch meist etwa 1% H_2O eingeschlossen enthaltend, auch in kalter wss. Lsg. beständig (Berglund), oder doch fast beständig. In der Kälte bringen verd. HCl und $BaCl_2$ keine Fällung hervor. — Die Lsg. kann einige Minuten ohne Zers. gekocht werden; zwei Stunden lang auf 45° erhitzt, trübt sie sich mit $BaCl_2$ nach 20 Sekunden, Divers u. Haga. Ggw. von HCl beschleunigt die Zers., doch ist dieselbe erst nach drei- bis vierstündigem Erhitzen mit rauchender HCl auf 150° vollständig. Raschig. Kocht man die S. mit verd. HCl und $BaCl_2$, so tritt erst nach einer Stunde Trübung ein. Die kristallisierte S. hält sich unter konz. H_2SO_4 monatelang unverändert, beim Erhitzen damit verhält sie sich wie beim Erhitzen bei Abwesenheit derselben, Divers u. Haga. — KOH soll nach Berglund die Zers. beim Kochen verhindern, nach Raschig beschleunigen,

nach DIVERS u. HAGA ist es überhaupt ohne Einfluß. — An gewöhnlicher feuchter Luft findet bei 100° langsam Hydrolyse statt, wobei sich die Kristalle oberflächlich verändern, DIVERS u. HAGA. Diese Erscheinung wird lebhafter bei 130 bis 140°, KRAFFT u. BOURGEOIS; Angaben von BERGLUND, daß die Substanz bei 190° noch unverändert bleibe, beziehen sich wohl auf Erhitzung in trockener Luft. — Bei Ggw. von $NH_2.SO_3H$ werden geringe Mengen H_2SO_4 durch $BaCl_2$ nur sehr langsam gefällt, in konz. neutraler Lsg. der Säure ist diese Verzögerung am stärksten. — Die S. löst metallisches Na unter B. des Na-Salzes, DIVERS u. HAGA, ebenso Fe und Zn, BERGLUND. Sie zersetzt Alkalinitrate oder -chloride in wss. Lsg. nicht, bei trockenem Erhitzen erst, wenn sie selbst sich zu zersetzen beginnt. Sie wird durch eine Mischung starker HNO_3 und H_2SO_4 unter Entw. nitroser Dämpfe zersetzt, DIVERS u. HAGA, wobei sich kein Nitramid bildet, LACHMANN u. THIELE (*Ann.* 288, (1895) 267). In der Kälte wird $NH_2.SO_3H$ oxydiert durch ein Gemisch von HNO_3 mit HCl oder mit $KClO_3$, BERGLUND, sowie durch Cl und Br, nicht dagegen durch CrO_3 oder $HMnO_4$, ebensowenig wie durch heißes $FeCl_3$. Es reduziert jedoch eine kochende alkal. Ag-Lsg., wobei das Glas versilbert wird, wahrscheinlich nach: $NH_2.SO_3K + Ag_2O = AgSO_3K + Ag + N + H_2O$. Platinschwarz reagiert kaum. $NH_2.SO_3H$ verhindert die Fällung von Hg- und Ag-Salzen ähnlich wie dies Amine tun, vgl. besonders das Hg-Salz, DIVERS u. HAGA. Die S. verbindet sich beim Kochen mit Alkoholen unter B. von Ammoniumalkylsulfaten, KRAFFT u. BOURGOIS. — Ueber die physiologischen Eigenschaften: LOEW (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 1662). — Leitfähigkeit bei 0° nach HANTZSCH u. STUER (*Ber.* 38, (1905) 1031):

v	75.7	151.4	302.8	605.6	1211.2
μ	216.9	229.1	239.7	244.5	246.8

bei 25° nach SAKURAI (*J. Chem Soc.* 69, (1896) 1654):

v	32	64	128	256	512	1024	∞
μ	295.8	324.9	341.9	359.2	361.9	366.5	374.0

$NH_2.SO_3H$ ist demnach eine starke Säure, etwa von der Stärke der Jodsäure. SAKURAI. — Die Salze derselben, BERGLUND, DIVERS u. HAGA, sind sämtlich in W. lösl., am wenigsten das Ag-Salz; sie sind unlösl. in Alkohol; vielfach sind die Salze leichter lösl. als die freie Säure. Das Na-Salz liefert ein Doppelsalz mit Na_2SO_4. — Das normal konstituierte Hg-Salz existiert nicht, statt dessen erhält man eine komplizierter zusammengesetzte Hg-Verbindung, BERGLUND, DIVERS u. HAGA. Aus einer starken Lsg. von H_2PtCl_6 kristallisiert die Säure unverändert wieder aus. RASCHIG.

	Berechnet.	SCHMIDT. Gefunden.
N	14.43	14.60
S	32.99	33.05

CC. *Hydrazinamidosulfat.* $NH_2.SO_3H,N_2H_4$. — Am bequemsten darstellbar aus neutralem Hydrazinsulfat, $(N_2H_4)_2,H_2SO_4$, und Baryumamidosulfat. — Das saure Salz existiert nicht; die bei der Wechselwirkung von Baryumamidosulfonat und $N_2H_4H_2SO_4$ erhaltene Lsg. scheidet nach der Konz. im Exsikkator Kristalle von Amidosulfosäure aus; außerdem bleibt ein Sirup zurück, der sehr schwer zu einer kristallinischen Masse des neutralen Salzes $NH_2.SO_3H,N_2H_4$ erstarrt. — In W. sehr leicht löslich. — Ber. für $NH_2.SO_3H,N_2H_4$: 21.70 % Hydrazinstickstoff; gef. 21.61; 21.63 % N. — SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* 20, (1899) 22).

CC[I]. *Ammoniumamidosulfat.* $NH_2.SO_3NH_4$. — Große, zerfließliche Tafeln. Schmp. 125°. Bleibt zunächst unzersetzt, verändert sich jedoch bei 160° nach: $2NH_2.SO_3NH_4 = NH_3 + NH(SO_3NH_4)_2$, wobei die Ausbeute an Imidosulfat nur gering ist. Erhitzt man auf 170°, so hinterbleibt eine in de

Kälte nicht mehr erstarrende, sondern gummiartig bleibende Masse. — Enthielt 70.88 SO_3, ber. 70.18. BERGLUND.

CC[II]. *Hydroxylaminamidosulfat.* $NH_2.SO_3H,NH_2OH$. — Wurde von DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 1647) durch Umsetzung des Ba-Salzes mit Hydroxylaminsulfat nur als nicht kristallisierende, visköse, hygroskopische Flüssigkeit erhalten. Isomer mit Hydrazinsulfat und mit hydroxylaminsulfosaurem Ammonium. SABANEJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **30**, 403; *C.-B.* **1898**, II, 765). Letzterer (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 491) isolierte es auch in festem Zustande nach der Methode von DIVERS u. HAGA, sowie durch Einleiten von nicht überschüssigem SO_2 in eine methylalkoholische Hydroxylaminlsg. In trockenem Zustande haltbar, in Lsg. beim Erwärmen auf dem Wasserbade zerfallend.

	Berechnet	SABANEJEFF. Gefunden	
N	21.57	21.55	
S	24.71	22.27	22.50

D. $SO(NH_2)_2$. *Thionylamid.* — SCHIFF (*Ann.* **102**, (1857) 113) glaubte diesen Körper durch Einwirkung von $SOCl_2$ auf NH_3 erhalten zu haben. MICHAELIS (*Z. Chem.* [2] 6, (1870) 460; *Jenaische Z.* 6, 79, vgl. diesen Bd., S. 217) zeigte jedoch, daß in der entstehenden gelben M. kein $SO(NH_2)_2$, sondern Schwefelstickstoff, und Ammoniumtri- und -tetrathionat enthalten war. Auch MENTE (*Ann.* **248**, (1888) 262) konnte aus Ammoniumkarbamat und $SOCl_2$ nur ein Prod. erhalten, welches dem MICHAELIS'schen ähnlich war.

E. $SO_2(NH_2)_2$. *Sulfamid.* — Läßt man auf SO_2Cl_2 Ammoniumkarbamat einwirken, so erhält man meist Ammoniumamidosulfat. Aeußerst selten und unter nicht näher anzugebenden Bedingungen soll jedoch kristallisiertes Sulfamid entstehen. MENTE (*Ann.* **248**, (1888) 262). Auch dies ist nach dem heutigen Stande der Kenntnis dieses Körpers sehr unwahrscheinlich. EPHR. — 1. Zuerst von REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **69**, (1839) 170; *J. prakt. Chem.* **18**, (1839) 98) im Gemisch mit NH_4Cl erhalten, als er mit Aethylenchlorid vermischtes SO_2Cl_2 in der Kälte mit trockenem NH_3-Gase sättigte: $SO_2Cl_2 + 4NH_3 = 2NH_4Cl + SO_2(NH_2)_2$. — Man sättigt SO_2Cl_2, welches mit einem indifferenten Lösungsmittel wie $CHCl_3$ stark verdünnt ist, mit NH_3, schüttelt das Reaktionsprod. mit W., bis sich der Nd. gelöst hat, kocht die wss. Lsg. mit PbO oder AgO, bis das gebildete NH_4Cl zersetzt ist, filtriert und verdampft. TRAUBE (*Ber.* **25**, (1892) 2472). Oder man säuert die wss. Lsg. stark mit HNO_3 an, fällt das Cl vollständig mit $AgNO_3$, neutralisiert das Filtrat mit Alkali, fällt nunmehr mit $AgNO_3$ zuerst Trisulfimidsilber aus und fügt zu dem Filtrat desselben nochmals Alkali, wobei Sulfamidsilber ausfällt, welches zur Reinigung genau mit HCl zersetzt wird, worauf beim Neutralisieren mit NH_3 zunächst die Verunreinigungen, bei weiterem Zusatz von $AgNO_3$ und NH_3 aber reines Sulfamidsilber gefällt werden. Durch Zersetzen mit HCl und Eindampfen bei 40° wird kristallisiertes Sulfamid erhalten. TRAUBE (*Ber.* **26**, (1893) 607). — Eine genauere Vorschrift geben HANTZSCH u. HOLL (*Ber.* **34**, (1901) 3430); danach leitet man in ein Gemisch von 100 bis 150 g SO_2Cl_2 und 2 Lit. Ligroin unter fortwährendem Schütteln und guter Kühlung mit Eiswasser trockenes NH_3, bis zur Sättigung, versetzt dann mit der zur Lsg. des Reaktionsprod. nötigen Menge W., trennt den größten Teil des Ligroins ab und entfernt den emulsionsartig in der Flüssigkeit verbliebenen Rest durch Destillation. Die zurückbleibende Lsg. ist stets durch Beimengung von Sulfomelidammonium (S. 678) gelatinös. Diese Gallerte wird zur Zerstörung des NH_4Cl auf dem Wasserbade einige Stunden mit überschüssigem PbO erhitzt und gleichzeitig etwas konzentriert, so daß man eine etwa 50%ige Lsg. erhält. Hierauf werden die Bleisalze durch Filtrieren noch in der Wärme beseitigt, das Filtrat mit HNO_3 schwach angesäuert und der Rest der noch gelösten Chloride mit $AgNO_3$ umgesetzt. Mit dem AgCl scheiden sich auch große Mengen schwefelhaltiger Nebenprodd. aus. Beim Erkalten des Filtrats kristallisiert Sulfimidsilber; darauf versetzt man mit viel überschüssigem $AgNO_3$ und soviel W., daß ein dicker, weißer Nd. eines Ag-Salzes ausfällt, welches bei anhaltendem Erwärmen Trisulfimidsilber und Imidosulfamidsilber gibt, HANTZSCH u. STUER (*Ber.* **38**, (1905) 1024), und das sich zu einem einzigen, weißen, teerigen Klumpen zusammenballt. Die von letzterem befreite Flüssigkeit wird unter Umschütteln tropfenweise mit NH_3 versetzt, bis der anfangs zähe Nd. allmählich in käsige Flocken übergeht. Hierauf wird wieder filtriert, mit NH_3 Sulfamidsilber ausgefällt, das sich jedoch im Ueberschuß des NH_3 löst; dieses Salz wird mit der ber. Menge HCl zersetzt, durch nochmalige, ev.

fraktionierte Fällung mit $AgNO_3$ unter vorsichtigem Zusatz von NH_3 gereinigt und schließlich in $SO_2(NH_2)_2$ verwandelt. So erhalten trotz schöner Kristallisation noch durch eine saure Sbst. verunreinigt, welche beim Auskochen der fein gepulverten Sbst. mit kochendem abs. A. unter Zusatz von $BaCO_3$ zurückbleibt. Das gereinigte Prod. ist noch mehrfach aus der fünffachen Menge heißen absol. A. umzukristallisieren. HANTZSCH u. HOLL. — 2. Durch Selbstzers. von Ammoniumamidosulfit (S. 683) DIVERS u. OGAWA (*J. Chem. Soc.* 77, (1900) 324). — Man leitet in eine geschlossene Flasche überschüssiges getrocknetes NH_3 und SO_2. In das Gefäß taucht ein Thermometer und ein Abzugsrohr, welches unter Quecksilber endigt. Vorteilhaft bringt man auch etwas getrockneten Ae. in die Flasche, welcher beim Schütteln die gebildeten Reaktionsprodd. von den Wänden herablöst und so eine bessere Kühlung ermöglicht; die Temp. darf nicht über 10° steigen, was durch Kühlung mit Eis zu erreichen ist. Sobald sich genügend Ammoniumamidosulfit gebildet hat, wird das Eisbad durch ein Wasserbad ersetzt, ein langsamer Strom von H durch die Flasche geleitet und allmählich bis auf 70° erwärmt. Diese Temp. hält man so lange inne, als noch NH_3 entweicht (6 bis 7 Stunden). Die B. des Sulfamids erfolgt bereits bei 30 bis 35°, das höhere Erhitzen hat den Zweck, unwillkommene Nebenprodd. zu verflüchtigen, doch darf man die Temp. von 70° nicht übersteigen, da sonst auch das Sulfamid angegriffen wird. Nunmehr kühlt man ab und löst das Reaktionsprod. in soviel Eiswasser, daß alles, mit Ausnahme des gebildeten Schwefels in Lsg. geht, und fällt die unfiltrierte Lsg. mit etwas mehr als der genügenden Menge eines Breies von $Ba(OH)_2$, welcher durch Abkühlen einer h. Lsg. von $Ba(OH)_2$ gewonnen wird. In den Nd. gehen Sulfat, Imidosulfit und Thiosulfat. Das meist trübe Filtrat wird mit soviel $AgNO_3$ versetzt, daß keine Fällung mehr entsteht, der schwarz gewordene Nd. abfiltriert und das Filtrat genau mit NH_3 neutralisiert. Ein geringer Nd. wird entfernt, und nun enthält das Filtrat nur noch Sulfamid und Ammoniumamidosulfit, von welchen man das erstere nach TRAUBE's Methode isolieren kann. So in sehr reinem Zustande zu erhalten. DIVERS u. OGAWA (*J. Chem. Soc.* 81, (1902) 504).

Farblose, anscheinend rhombische Tafeln von völlig neutraler Rk. und völlig geschmacklos, auf der Zunge nur eine kühlende Empfindung hervorrufend. Schmp. 91.5°; sll. in W., jedoch an nicht allzu feuchter Luft nicht hygroskopisch. Merklich lösl. in k., ziemlich ll. in heißem A. und Methylalkohol. Löst sich äußerst leicht in flüssigem NH_3, absorbiert sogar die Dämpfe des letzteren rapide und verwandelt sich damit in eine visköse, farblose Flüssigkeit, die bei Zusatz von mehr NH_3 dünnflüssig ist, FRANKLIN u. STAFFORD (*Am. Chem. J.* 28, (1902) 95). — Ist ein Nichtelektrolyt oder wenigstens ein äußerst schlechter Leiter. Das Molekulargewicht durch Gefrierpunktsbestimmung war 96.8, ber. 96.2, HANTZSCH u. HOLL. Geht bei trockenem Erhitzen über seinen Schmp. nicht, wie früher angenommen wurde, in Trisulfimid, $(SO_2NH)_3$ über, sondern in Imidosulfamid, $NH_2.SO_2.NH.SO_2.NH_2$, HANTZSCH u. STUER (*Ber.* 38, (1905) 1022). — Das Sulfamid bildet ein schwer lösliches Ag-Salz, $SO_2(NHAg)_2$, das durch CHJ_3 nicht in symmetrisches Dimethylsulfamid übergeführt wird, HANTZSCH u. HOLL. In Lsg. von flüssigem NH_3 gibt $SO_2(NH_2)_2$ bei Zugabe von Kalium zwei weiße, amorphe Kaliumsalze, $SO_2N_2H_3K$ und $SO_2N_2H_2K_2$ (vgl. Bd. II, 1, Seite X), während die übrigen beiden H-Atome nicht durch Metall ersetzbar zu sein scheinen, FRANKLIN u. STAFFORD (*Am. Chem. J.* 28, 83; *C.-B.* **1902**, II, 787). Weitere Rkk. des Sulfamids bei TRAUBE, doch sind dieselben unsicher, da TRAUBE's Sulfamid stark verunreinigt war.

F. $NH_2.SO_2.NH.SO_2.NH_2$. *Imidosulfamid.* — Einem von MENTE (*Ann.* **248**, (1888) 266) durch Einw. von NH_3 auf Pyrosulfurylchlorid erhaltenen und von ihm als Imidosulfamid beschriebenen Körper kommt wahrscheinlich eine andere Zusammensetzung zu. Von HANTZSCH u. HOLL (*Ber.* **34**, (1901) 3430) als Sulfimid beschrieben, später von

HANTZSCH u. STUER (*Ber.* 38 (1905) 1022) als Imidosulfamid erkannt. — Man gießt in einen kleinen Erlmeyerkolben etwa 15 bis 20 ccm absolute HCN, die erst über $CaCl_2$, dann über P_2O_5 getrocknet ist, trägt alsdann, mindestens bei —12° 3 bis 5 g scharf getrocknetes und fein pulverisiertes, ganz reines Trisulfimidsilber vorsichtig in kleinen Mengen unter Umschütteln ein, filtriert nach einigen Minuten schnell in eine Kristallisationsschale, wäscht den Nd. mit absol. HCN aus und verdunstet die HCN im Vakuum. Der kristallinische Rückstand, der gewisse Mengen Silbercyanwasserstoffsäure enthält, ist vor Luftfeuchtigkeit, die ihn rasch unter B. von H_2SO_4 verflüssigt und zersetzt, sorgfältig zu schützen. Er wird mit über $CaCl_2$ getrocknetem Essigester bei 50° ausgewaschen und das Filtrat im Vakuum sofort verdampft. Der hierbei erhaltene, infolge Beimengung öliger Prodd. etwas gelbliche Rückstand wird auf Thon abgepreßt, auf demselben mit einigen Tropfen stark gekühltem Essigester ausgewaschen und nochmals aus absol. Essigester umkristallisiert. Bei allen Operationen ist möglichst unter einer Exsikkatorglocke zu arbeiten, da sonst die Ausbeute, die maximal 5 % vom Gewichte des Trisulfimidsilbers beträgt, noch weiter herabgedrückt wird. HANTZSCH u. STUER. — Vorher hatten HANTZSCH u. HOLL das Trisulfimidsilber in einem trockenen Kolben mit H_2S zersetzt und sodann mehrfach aus absol. Methylalkohol umkristallisiert, doch waren die Resultate noch weniger befriedigend. — Farb- und geruchlose, schön glänzende Nadeln von ziemlich starkem, rein saurem Geschmack. Unl. in C_6H_6 und $CHCl_3$, schwer lösl. in Ae., kaltem und heißem Essigester, sowie in Eisessig. In A. und Methylalkohol schon in der Kälte erheblich, in der Wärme zll. Sll. in W., jedoch in reinem Zustande nicht hygroskopisch, sondern sogar ziemlich luftbeständig. Wird durch W. auch bei 0° augenblicklich in $SO_2(NH_2)_2$ und $NH_2.SO_3H$ gespalten, so daß seine Leitfähigkeit derjenigen des letzteren gleich ist. Auch die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung beweist diese Spaltung. Diese Lsg. wird daher durch ein Mol.-Gew. NaOH neutralisiert. Verfährt man jedoch so, daß man, anstatt die wss. Lsg. des Körpers mit Alkali zu neutralisieren, das Imidosulfamid direkt in Alkali einträgt, so erhält man ziemlich beständige Alkalisalze, die sich aber in festem Zustande nicht isolieren lassen. Sie zerfallen erst beim Sieden allmählich unter NH_3-Abspaltung, wobei die Endprodd. dieselben sind, wie bei der Zers. mit W. Die Zers. findet um so schwerer statt, je konzentrierter das Alkali ist. Imidosulfosaures Ammonium, welches MENTE als Zersetzungsprod. seines Imidosulfamids erhalten hatte, entsteht hierbei nicht. Ueber Einw. von NH_3 vgl. das NH_4-Salz. Das Silbersalz, welches in zwei Modifikationen vorzukommen scheint, ist wohlcharakterisiert. HANTZSCH u. STUER, auch HANTZSCH u. HOLL.

	Berechnet.	HANTZSCH u. STUER. Gefunden.
N	24.00	24.30
S	36.57	36.60

FF. *Ammoniumsalze des Imidosulfamids.* — $NH_2.SO_2.NH.SO_2.NH_2$, mit Glaspulver fein zerrieben und in eine NH_3-Atmosphäre gebracht, absorbiert in zwei Stunden 20.43 % NH_3. Ber. für 2 HN_3 16.27; für 3 NH_3 22.57 %. Bewahrt man dieses Prod. im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz auf, so hinterbleibt $(S_2O_4N_3H_4)NH_4$, also das Monoammoniumsalz. (Gef. S : N = 0.83 : 1.7). Dieses Salz absorbiert also, ähnlich dem NH_4NO_3, Ammoniak, weshalb sich auch pulverisiertes $NH_2.SO_2.NH.SO_2.NH_2$ beim Ueberleiten von trocknem NH_3 verflüssigt und als Sirup zurückbleibt, der erst beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrt. Das gleiche NH_4-Salz wird erhalten, wenn die Lsg. von Imidosulfamid in wss. NH_3 im Vakuum verdunstet wird. Schmp. 117°. HANTZSCH u. STUER (*Ber.* 38, (1905) 1033).

IV. Oxynitriloverbindungen.

Uebersicht: A. $HON(SO_3H)_2$. *Hydroxylamindisulfosäure, Oximidosulfosäure*: S. 691. — AA. Ammoniumhydroxylamindisulfat. a) $NH_4ON(SO_3NH_4)_2$. Gesättigtes: S. 691. — b) $(NH_4)_5HN_2S_4O_8$. Fünfsechstel Gesättigtes: S. 692. — c) $HON(SO_3NH_4)_2$. Zweidrittel Gesättigtes: S. 692. — B. $N(SO_3H)_2(OSO_3H)$. *Trisulfoxyazosäure. Hydroxylamintrisulfosäure*: S. 692. — BB. $N(SO_3NH_4)_2(O.SO_3NH_4),1.5H_2O$. Hydroxylamintrisulfosaures Ammonium: S. 692. — C. $ON(SO_3)H)_2$.*Peroxylaminsäure, Stickoxyddisulfosäure, Sulfazilinsäure, Oxysulfazotinsäure*: S. 692.

A. $HON(SO_3H)_2$. *Hydroxylamindisulfosäure* (Raschig), *Oximidosulfosäure* (Divers u. Haga). — In freiem Zustande nicht beständig. — Die Salze resp. Doppelsalze wurden auch bezeichnet als Sulfazotate, disulfhydroxyazosaure Salze (vgl. Bd. II, 1, S. 70), als sulfazinsaure, sulfazinigsaure, basisch dihydroxylaminsaure Salze (vgl. Bd. II, 1, S. 73), als basisch sulfazotinsaure (II, 1, 75), metasulfazotinsaure (II, 1, 77). Vgl. über dieselben Bd. II, 1, 70 bis 78; 345 bis 347; 465 bis 467. — Man kennt basische Salze, $RON(SO_3R)_2$, neutrale Salze, $HON(SO_3R)_2$ und zahlreiche Zwischenstufen, welche als Doppelverbb. der basischen und neutralen Salze aufgefaßt werden, ferner Salze, welche mehrere Alkalimetalle enthalten. Auch gibt das neutrale K-Salz eine Doppelverb. mit NaCl (II, 1, 468) und solche mit KNO_2 (II, 1, 78). Auch die Doppelsalze des neutralen und des basischen Salzes, ebenso auch das basische Salz vermögen sich mit KNO_2 zu verbinden, auch kennt man eine Doppelverb. von neutralem Salz mit KNO_3. Diese zahlreichen Doppelverbb. welche sich auch bei der Darst. der Einzelverbindungen bilden können, erschwerten das Studium dieser Körperklasse sehr; ihre Natur wurde erst von Divers u. Haga aufgeklärt, welche hierdurch die Nichtexistenz zahlreicher, früher für Individuen gehaltener Schwefelstickstoffsäuren (vgl. die oben wiedergegebene mannigfaltige Nomenklatur) nachwiesen. Vorher hatte Raschig das Gebiet schon eingehend erforscht und geklärt. (Ausführliches hierüber vgl. die oben zitierten Stellen in Bd. II, 1).

Die neutralen Salze, auch der Schwermetalle, sind meist in W. lösl., die basischen Schwermetallsalze sind unl. Die zwischen den basischen und neutralen Salzen stehenden Schwermetallsalze, z. B. von Pb und Ba, spalten sich mit W. in den basischen und den neutralen Bestandteil. Die basischen Alkalisalze werden durch W. nicht zersetzt, die neutralen zerfallen sehr leicht, z. T. auch in trockenem Zustande, in Bisulfat und Hydroxylaminmonosulfat. (Vgl. hierüber z. B. Bd. II, 1, S. 72.) Natürlich kann die Spaltung auch bis zur Bildung von Hydroxylamin fortschreiten. Kocht man stark alkalisch gemachte Lsgg. der Salze, so entsteht Nitrit und Sulfit: $K_3NS_2O_7 + 2KOH = KNO_2 + 2K_2SO_3 + H_2O$. Ueber die Zers. der Salze durch Erhitzen siehe diese. Sie reduzieren nicht Fehling'sche Lsg., werden durch starke Oxydationsmittel unter Bildung von Sulfaten und Oxyden des N, wenn auch schwierig quantitativ, oxydiert. Ueber Einw. anderer Oxydationsmittel, welche zur B. von Peroxylaminsulfaten führen oder Trisulfooxysaure Salze liefern vgl. Bd. II, 1, 79 und 80. — Zusammenfassende Angaben über die Säure und ihre Salze: Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 523; auch **77**, (1900) 432, 440).

AA. *Ammoniumhydroxylamindisulfat.* a) $NH_4ON(SO_3NH_4)_2$. *Gesättigtes Salz.* — Man schüttelt das basische Bleisalz mit einer Lsg. von saurem Ammoniumkarbonat oder das Ba-Salz mit einer solchen von neutralem Ammoniumkarbonat. Die Lsg. riecht schwach nach NH_3, kann jedoch im geschlossenen Gefäß unverändert aufbewahrt werden. Beim Eindampfen an der Luft entweicht NH_3 und zersetzt sich das Salz; es konnte in festem Zustande nicht isoliert werden. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 558).

b) $(NH_4)_5HN_2S_4O_8$. *Fünfsechstel gesättigtes Salz.* — Man versetzt die Lsg. von a) mit konz. NH_3 und verdunstet sie in einer NH_3-Atmosphäre über KOH. Flache Prismen, die beim Kristallisieren stark über den Rand des Gefässes kriechen. Im Exsikkator langsam verwitternd. Die Analysenresultate waren nicht befriedigend. DIVERS u. HAGA.

c) $HON(SO_3NH_4)_2$. *Zweidrittel gesättigtes Salz.* — Man verdampft die Lsg. von a) auf dem Wasserbade auf ein sehr kleines Volumen, hält sie dabei durch tropfenweisen Zusatz von NH_3 stets schwach alkalisch und kühlt dann rasch über konz. H_2SO_4 ab. Gut ausgebildete Prismen, sll. in Wasser. — Die drei beschriebenen Salze zersetzen sich beim Erhitzen unter Zurücklassung von $(NH_4)HSO_4$. DIVERS u. HAGA.

Verdampft man die Lsg. von a) auf dem Wasserbade unter Zusatz von Ammoniumacetat, so entweicht NH_3 und die konz. Lsg. gibt nach dem Abkühlen ein Magma glänzender Nadeln. Diese können tagelang aufbewahrt werden, ohne zu hydrolysieren oder ihren Glanz zu verlieren, sie zersetzen sich vielmehr erst nach Wochen unter B. von Ammoniumsulfat. Wahrscheinlich bestehen sie aus einer Doppelverbindung von c) mit Ammoniumacetat. DIVERS u. HAGA.

B. $N(SO_3H)_2(O.SO_3H)$. *Trisulfoxyazosäure, Hydroxylamintrisulfosäure.* — Konstitution vgl. Bd. II, 1, S. 80. Dem dort Auseinandergesetzten ist noch hinzuzufügen, daß nunmehr die HAGA'sche Formel auch von RASCHIG angenommen und wohl überhaupt sichergestellt ist. HANTZSCH u. SEMPLE (*Ber.* 28, (1895) 2750) hatten bereits früher darauf hingewiesen, daß die einfache CLAUS'sche Formel der verdoppelten RASCHIG'schen vorzuziehen sei. RASCHIG glaubte die Formel verdoppeln zu müssen, weil er durch Oxydation von $N(SO_3H)_3$ nicht zu $NO(SO_3H)_3$ gelangen konnte, doch lassen sich, wie HANTZSCH u. SEMPLE ausführen, auch organische tertiäre NH_3-Derivate nicht zu den sogen. Aminoxyden — z. B. $N(C_2H_5)_3$ zu $ON(C_2H_5)_3$, — oxydieren, obgleich diese Oxyde auf anderem Wege erhältlich sind. Durch die Auffindung der Tatsache, daß Hydroxylamintrisulfosäure beim Verseifen nicht Hydroxylamindisulfosäure, sondern eine isomere Verb. ergibt, (vgl. unten) ist diese Diskussion natürlich gegenstandslos geworden. — Man kennt ein K-, Na-, NH_4- und ein basisches Pb-Salz. Letzteres ist unl., die übrigen sind lösl. Säuert man die Lsg. derselben an, so entsteht Hydroxylamin-iso-disulfosäure, vgl. S. 693 und Bd. II, 1, S. 482. Sulfite oder SO_2 sind ohne Einw. auf Hydroxylamintrisulfate. Mit Natriumamalgam oder beim Erhitzen mit dem Zink-Kupferpaar zerfallen sie nach: $HO.SO_2.O.N.(SO_3H)_2 + H_2 = HO.SO_2.OH + HN(SO_3H)_2$. HAGA (*J. Chem. Soc.* 85, (1904) 78). — Chemisches Verhalten der Säure siehe ferner Bd. II, 1, S. 81.

BB. $N(SO_3NH_4)_2(O.SO_3NH_4),0.5H_2O$. *Hydroxylamintrisulfosaures Ammonium.* — Durch Umsetzung des basischen Pb-Salzes mit Ammoniumkarbonat. — Dicke, rhombische Platten und Prismen, ähnlich dem K-Salz und wahrscheinlich damit isomorph. Neutral gegen Lackmus und Methylorange, in seinen Eigenschaften dem K-Salz analog. Löst sich bei 16° in 0.61 T. Wasser. HAGA (*J. Chem. Soc.* 85, (1904) 84).

	Berechnet.	HAGA. Gefunden.
N	15.98	16.06
S	27.36	27.63

C. $NO(SO_3H)_2$. *Peroxylaminsäure* (HAGA), *Stickoxyddisulfosäure, Sulfazilinsäure* (FREMY, HANTZSCH), *Oxysulfazotinsäure* (CLAUS). — In festem Zustande nicht bekannt, auch nicht in wss. Lsg., wohl aber in Lsg. von H_2SO_4, besonders aber in Form von Salzen, von denen das K-Salz (Bd. II, 1, 78 u. 483) gut untersucht ist. — Darst. des K-Salzes durch Oxydation von $HON(SO_3K)_2$ mit gelinden Oxydationsmitteln vgl. dieses. Säuert man die wss. Lsg. desselben an, so zerfällt die freie Peroxylaminsäure unter Ausstoßung roter Dämpfe.

Bildung. — Die freie Säure bildet sich zuweilen nach: $3NO + 4H_2SO_4 = NO(SO_3H)_2 + 2NO.SO_4H + 2H_2O$, ROSE (*Pogg.* 50, (1840) 161), ferner bei Darst. von Nitrosylschwefelsäure aus SO_2 und HNO_3 als unbeständige violette Flüssigkeit (? vgl. Nitrosisulfosäure, S. 695), die bald zerfällt; zu der B. scheint Ueberschuß von SO_2 vorteilhaft und Gegenwart

von (Luft)feuchtigkeit notwendig zu sein. Die B. der blauen Substanz wurde auch beobachtet, als Bleikammerkristalle zwecks Befreiung von anhängender H_2SO_4 auf Thon über H_2SO_4 aufbewahrt wurden. SABATIER.

Darstellung. — Eine Synthese der Säure (? vgl. Nitrosisulfosäure, S. 695) in schwefelsaurer Lsg. läßt sich ausführen nach dem Schema: $NO + SO_2 + H_2SO_4$, oder $NO + 2SO_2 + H_2O + O$. Man sättigt eine Schwefelsäure, welche der Formel H_2SO_4,H_2O entspricht, bei 0° mit SO_2 und leitet ein Gemisch gleicher Teile NO und Luft ein; es vollzieht sich zunächst, ohne Auftreten einer Färbung, die Rk.: $2NO + O + 2SO_2 + H_2O = 2NOSO_3H$; nach einiger Zeit erfolgt jedoch lebhaftes Aufkochen, wobei NO entweicht und die Flüssigkeit sich so dunkel violett färbt, daß sie auch in dünner Schicht fast undurchsichtig ist: $2(NO.SO_3H) = NO + NO(SO_3H)_2$. SABATIER (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 782).

Ueber die Konstitution vgl. das K-Salz, sowie HANTZSCH (*Ber.* **38**, (1905) 3079). Die von HANTZSCH u. SEMPLE vorgeschlagene Formel $O:N(SO_3H)_2$ scheint durch Leitfähigkeitsbestimmungen von BREDIG u. KÖBNER (bei RASCHIG (*Z. anorg. Chem.* 18, (1905) 1304)) endgültig bestätigt zu werden.

V. Oxyimidoverbindungen.

A. *Hydroxylaminmonosulfosäure.* $(OH)HN.SO_3H$. — *Sulfazidinsäure* von FREMY, *Sulfhydroxylaminsäure* von CLAUS. — Nach ANGELI (vgl. unten) aufzufassen als $(OH)N:SO(OH)_2$. — In festem Zustande nicht bekannt; in Lsg. ziemlich beständig. — *Darstellung.* — 1. Durch Zers. des Baryumsalzes. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 446; *Ann.* 56, (1845) 333); CLAUS (*Ann.* **158**, (1871) 85). — 2. Eine Lsg. von $(OH)N(SO_3K)_2$ zerfällt beim Aufkochen in K_2SO_4 und $(OH)NH\text{-}SO_3H$ von denen man ersteres mit A. ausfällen und dann das Filtrat verdunsten kann, wobei die Säure, wahrscheinlich nicht rein, als sirupöse Flüssigkeit zurückbleibt. RASCHIG (*Ann.* **241**, (1887) 185). — *Eigenschaften.* — In wss. Lsg. ziemlich beständig; die Hydrolyse wird durch Zusatz von HCl und Erwärmen beschleunigt und verläuft in saurer Lsg. nach: $(OH)NH.SO_3H + H_2O = (OH)NH_2 + H_2SO_4$, RASCHIG; CLAUS hatte hierüber unrichtige Angaben gemacht. Die Ueberführung gelingt in konz. wss. Lsg. quantitativ bei mehrstündigem Kochen, säuert man mit etwas HCl an und erhitzt auf 130°, so ist sie in einer Stunde beendet. RASCHIG. In alkal. Lsg. verläuft die Spaltung sofort nach: $(OH)NH.SO_3K + KOH = (OH)NH_2 + K_2SO_4$. CLAUS, RASCHIG. Demnach gibt die Säure auch zahlreiche Rkk. des $NH_2.OH$, entfärbt $KMnO_4$, löst MnO_2, gibt N_2O mit $NaNO_2$ usw. Nach DIVERS u. HAGA ist der in alkal. Lsg. entstehende Körper jedoch nicht Hydroxylamin, sondern Hyponitrit. Vgl. hierüber das K-Salz Bd. II, 1, S. 81, desgl. über das Verhalten gegen CuO. Ueber die Rk. mit $CuSO_4$ vgl. Bd. II, 1, S. 70. — Mit Aldehyden tritt Spaltung ein in H_2SO_3 und -NOH, welch letzteres Radikal sich mit dem Aldehyd zu RC(OH):NOH kombiniert. Hierin ähnelt die Hydroxylaminmonosulfosäure dem Nitrohydroxylamin, NOH:NO(OH), weshalb ANGELI (*Atti dei Linc.* [5] **10**, II, 158) auf eine dem letzteren analoge Konstitution (vgl. oben) schließt.

AA. *Hydroxylaminmonosulfosaures Ammonium.* $(OH)HN.SO_3NH_4$. — Durch Umsetzung des Ba-Salzes mit $(NH_4)_2SO_4$ und Verdunsten der Lsg. Kristallinische M., die sich allmählich zers. Enthielt 24.73; 24.67 % S, ber. 24.71. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 491).

B. $(SO_3H)O.NH(SO_3H)$. *Hydroxylamin-iso-disulfonsäure* (RASCHIG), *Hydroxylamin- α, β-disulfosäure* (HAGA). — Die Salze dieser Säure, welche früher für mit den Hydroxylamindisulfaten identisch gehalten wurden, wurden fast

gleichzeitig von RASCHIG (*Ber.* 39, (1906) 245) und von HAGA (*J. Chem. Soc.* 89, (1906) 240) als besondere Körperklasse erkannt. — Die Säure bildet zweibasische Salze, in welchen nur die H-Atome der Sulfogruppen durch Metall ersetzt sind, und dreibasische Salze, in welchen auch das Imidwasserstoffatom durch Metall ersetzt ist. Die ersteren entstehen, wenn man eine Lsg. von Hydroxylamintrisulfat durch schwaches Ansäuern und Stehenlassen in der Kälte hydrolysieren läßt, die letzteren durch Fällen der mit der ber. Menge Alkali versetzen Lsg. der zweibasischen Salze mit Alkohol. Man kennt bisher nur K-, Na- und NH_4-Salze. Im Gegensatz zu den Hydroxylamindisulfaten wird die wss. Lsg. der Salze mit PbO_2 nicht gefärbt und ist auch etwas schwieriger verseifbar, RASCHIG. Mit Natriumamalgam liefert sie Sulfat und Aminomonosulfat, mit KOH dieselben Prodd. neben Stickstoff, HAGA. Beim Verseifen mit überschüssiger Säure liefern sie Sulfat und Hydroxylamin, HAGA, RASCHIG, intermediär jedoch wahrscheinlich $(SO_3H)O.NH_2$, RASCHIG.

BB. $(SO_3NH_4)O.NH(SO_3NH_4)$. *Ammoniumhydroxylamin-iso-disulfat.* — Man löst hydroxylamintrisulfosaures Ammonium in der zehnfachen Menge warmem W., kühlt schnell ab und säuert vor dem Auskristallisieren mit einem Tropfen H_2SO_4 an. Nach vier Tagen ist die Hydrolyse beendet, worauf man von auskristallisiertem $(NH_4)_2SO_3$ abfiltriert, das Filtrat mit $BaCO_3$ neutralisiert und eindampft. Kleine, dicke Platten, sll. in Wasser. 2 T. W. lösen bei 18° 3 T. des Salzes. Eigenschaften vgl. die freie Säure. HAGA.

VI. Oxyamidoverbindung.

$(SO_3H)O.NH_2$. *Hydroxylamin-iso-monosulfosäure.* — Aufzufassen als Monoamid der CARO'schen Säure: $NH_2.O.SO_2.OH$. — Entsteht wahrscheinlich bei vorsichtigem Hydrolysieren von IV. B) mit Säure, ließ sich jedoch auch in Form von Salzen nicht isolieren. — Auf die Existenz dieser Verb. schließt RASCHIG (*Ber.* 39, (1906) 247), weil das Gemisch von IV. B) mit HCl die oxydierenden Eigenschaften einer Persäure insofern zeigt, als es mit HJ nach: $(SO_3H)O.NH(SO_3H) + 2HJ + H_2O = NH_3 + 2H_2SO_4 + J_2$ reagiert.

VII. Azoverbindung.

A. $N_2O_2(SO_3H)_2$. *Stickoxydschweflige Säure* (PELOUZE). *Hyponitrososulfosäure* (DIVERS). *Isonitraminsulfosäure* (HANTZSCH). — Die freie Säure ist nicht beständig; von ihren Salzen kennt man ein NH_4-Salz (vgl. unten), ein K-Salz (Bd. II, 1, 82, 483), ein Na-Salz (Bd. II, 1, 347) und Doppelverbb. des K-Salzes mit Schwermetallsalzen. — DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 47, (1885) 203) vergleichen die B. der Nitrososulfate aus Sulfiten und NO mit derjenigen der Thiosulfate aus Sulfiten und Schwefel. Verhalten der Salze vgl. besonders das K-Salz. Daselbst auch über die Konstitution, worüber hier noch folgendes nachgetragen werden möge: HANTZSCH (*Ber.* 38, (1905) 1044) verteidigt seine alte Auffassung der Salze, worauf DIVERS (*Ber.* 38, (1905) 1875) durch einige neue Argumente die DIVERS-HAGA'sche Formulierung zu stützen versucht: bei der Reduktion des K-Salzes unter Luftabschluß mit Na-Amalgam bildet sich nämlich außer Hydrazin (Bd. II, 1, 83) sofort Sulfat, was nicht möglich wäre, wenn das Salz den Rest $-SO_3K$ enthielte; nach DIVERS Formulierung enthält es in der Tat den Rest $-SO_4K$. HANTZSCH (*Ber.* 38, (1905) 3079) glaubt jedoch das Auftreten des Sulfats durch Verseifung des sich bei der Reduktion intermediär bildenden Hydrazinsulfats, $KO.SO_2.N_2H_3$ erklären zu können. Andererseits würde die von DIVERS beobachtete reichliche B. von $NH_2.SO_3H$ bei dieser Re-

duktion für die Formel von HANTZSCH sprechen. Nach DIVERS u. HAGA leitet sich das Salz von einem gemischten Anhydrid von H_2SO_4 und $(NOH)_2$ ab, sollte also, wie HANTZSCH einwendet, bei Ueberschuß von Alkali zerfallen. Daß es trotzdem sogar in alkal. Lsg. entstehen kann, findet nach DIVERS seine Analogie in der Existenzfähigkeit von Salzen der Hydroxylamintrisulfosäure bei Ggw. von Alkali, denn diese Säure ist gleichfalls aufzufassen als gemischtes Anhydrid von Hydroxylamindisulfosäure und H_2SO_4; wohl mit Recht betont HANTZSCH dagegen, daß man die Hydroxylaminsulfosäure nicht als Säureanhydrid auffassen könne und daß die stickoxydschwefligsauren Salze nur in alkalischer Lsg. entstehen. Bei Ggw. von Alkoh. wird stickoxydschwefligsaures Kalium in wss. Lsg. zersetzt, und zwar unter B. von K_2SO_4, KOH, $SO_4K(C_2H_5)$ und N_2O. DIVERS.

AA. $N_2O_2.SO_3(NH_4)_2$. *Stickoxydschwefligsaures Ammonium.* — Eine wss. Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$ absorbiert, wenn sie bis zum Gefrieren abgekühlt wird, allmählich vollständig NO und liefert Kristalle. Bei 0° und darüber erfolgt B. von N_2O und $(NH_4)_2SO_4$, welche jedoch verhindert wird, wenn man zu einem Vol. einer konz. wss. Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$ drei Vol. Ammoniakwasser zufügt. — Die erhaltenen Kristalle werden mit NH_3-Wasser gewaschen und zwischen Papier getrocknet. — Wasserhelle, rhombische Säulen von stechendem, schwach bitterem Geschmack und neutraler Reaktion. Zersetzt sich in feuchtem Zustande bei gewöhnl. Temp. in N_2O und $(NH_4)_2SO_4$. Hält sich in trockenem Zustande bis 110°; zersetzt sich bei etwas stärkerem Erhitzen unter Explosion und Entwicklung von N_2O. — Auf glühende Kohlen geworfen, zersetzt es sich unter Funkensprühen. — Löst sich in W. anfangs unzersetzt, und zerfällt dann in N_2O und $(NH_4)_2SO_4$, und zwar um so schneller, je höher die Temp. ist. Der Zerfall ist bei 0° sehr langsam, bei 40° findet heftiges Aufbrausen statt. Die Lsg. in wss. NH_3 zersetzt sich weit langsamer. Die Zers. wird beschleunigt durch Zusatz von Kohle, Braunstein, Ag_2O, Ag und Pt-Schwamm, welche sich hierbei nicht verändern. — Reduziert Manganisulfat und Indigolösung nicht. — Zers. durch Säuren und Metallsalze vgl. das K-Salz (Bd. II, 1, 82). — Unl. selbst in heißem A., wird aus der wss. Lsg. durch A. gefällt. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* **60**, (1835) 151; *J. prakt. Chem.* 5, (1835) 324; **11**, (1837) 92; *Ann.* **15**, (1835) 240; *Berzel. J. B.* **16**, 74).

VIII. Nitroso- und Nitroverbindungen.

Uebersicht: A. $ON.SO_2.OH$. Nitrososulfosäure: S. 695. — B. $ON(OH).SO_3H$. Sulfonitronsäure, Nitrosisulfosäure: S. 695. — C. $HO.SO_2.O.NO$, Nitrosylschwefelsäure oder $NO_2.SO_3H$, Nitrosulfosäure: S. 698. — D. $N_2O_3,2SO_3$ oder $ON.O.S_2O_5.O.NO$. Dinitrosylpyroschwefelsäure: S. 702. — E. $(OH)_2NO.O.SO_3H$. Salpeterschwefelsäure: S. 703. — EE. NH_4NO_3, NH_4HSO_4. Salpeterschwefelsaures Ammonium: S. 703. — F. $HO.S_2O_5.O.NO_2,H_2O$. Mononitrylpyroschwefelsäure: S. 704. — G. $N_2O_4,2SO_3$. Nitrylnitrosylpyroschwefelsäure: S. 704.

A. $ON.SO_2.OH$. *Nitrososulfosäure.* — Hypothetisches Zwischenprod., welches beim Bleikammerprozeß, nach: $ON.OH + SO_2 = ON.SO_2.OH$, entstehen soll, aber sofort mit der stets vorhandenen HNO_2, nach: $ON.SO_2OH + ON.OH = NO + ON(OH)SO_2OH$, unter B. von Nitrosisulfosäure (B)) zerfällt. RASCHIG (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1313).

B. $O:N(OH).SO_3H$. *Nitrosisulfosäure* (RASCHIG). *Sulfonitronsäure* (LUNGE und BERL). — Wurde lange als eine besondere Form der Peroxylaminsulfosäure betrachtet. Vgl. S. 692 f. und das K-Salz, Bd. II, 1, S. 78 u. 483. — Ihr Auftreten bei der Reduktion der Nitrosylschwefelsäure zu NO wurde zuerst von TRAUTZ (*Z. physik. Chem.* **47**, (1903) 601) in der Weise gedeutet, daß die Sulfonitronsäure als Zwischenprod. aufzufassen sei. Ihre Natur wurde aber erst von RASCHIG (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1303) aufgeklärt. — Die Darst. 5) beweist, daß in der Sulfonitronsäure das N an S gebunden ist. RASCHIG. — In festem Zustande wurde die Säure nicht rein isoliert (außer

etwa nach Darst. 1)), sondern nur in Lsg. in konz. H_2SO_4. Diese Lsg. ist blau gefärbt, sehr unbeständig und zersetzt sich rasch in NO und H_2SO_4; viel haltbarer ist die Lsg. des intensiv violett gefärbten Cu-Salzes, doch auch diese zerfällt beim Eingießen in Wasser. Dagegen ist die tief rote Lsg. des Ferrosalzes auch gegen W. beständig. RASCHIG.

a) *Darstellung der freien Säure.* (Vgl. auch IV C.) — 1. Synthetisch nach: $SO_2 + NO_2 + H_2O = SO_5NH_2$ unter Anwendung der verflüssigten Gase bei -15^0. LUNGE u. BERL (*Z. angew. Chem.* 19, (1906) 807, 857, 881). Vgl. jedoch $N_2O_3,2SO_3$, S. 704. — 2. Bildet sich aus der beim Bleikammerprozeß nach RASCHIG intermediär entstehenden Nitrososulfosäure (A)) und HNO_2 nach: $ON.SO_2.OH + ON.OH = NO + ON(OH).SO_2.OH$. RASCHIG. — 3. Aus Nitrosylschwefelsäure und SO_2. SABATIER (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 782). SABATIER hatte die Säure für Peroxylaminsulfosäure angesehen. Das Auftreten der Blaufärbung ist abhängig einerseits von der Konz. der H_2SO_4, andererseits von der Temp. In ganz konz., nitrosehaltiger H_2SO_4 erscheint die Blaufärbung beim Einleiten von SO_2 nicht, tritt jedoch sofort ein, wenn man die Säure bis nahe an ihren Sdp. erhitzt und vergeht dann auch beim Kochen nicht. Ist die nitrose Säure verdünnter, so tritt die Färbung schon bei niedrigerer Temp. auf, verschwindet dann aber wieder beim Erhitzen. Nitrose Säure mit 70% H_2SO_4 zeigt die Blaufärbung beim Einleiten von SO_2 schon bei gewöhnlicher Temp., doch ist dieselbe dann so unbeständig, daß sie schon beim Schütteln verschwindet; beim Stehenlassen der entfärbten Lsg. tritt die Farbe dann wieder auf. RASCHIG (*Z. angew. Chem.* 18, (1905) 1303); auch SABATIER. — Man bereitet durch Eintragen von 10 g gepulvertem $NaNO_2$ in 100 ccm konz. H_2SO_4 und Umschütteln eine Lsg. von Nitrosylschwefelsäure, trägt, ohne das Auflösen der letzten Reste des $NaNO_2$ abzuwarten, 10 g krist. $NaHSO_3$ in erbsengroßen Kristallen ein, worauf sich die Flüssigkeit zuerst intensiv gelb, dann blau färbt. Tritt die Blaufärbung nicht alsbald ein, so erhält man sie unfehlbar, wenn man das Ganze in 10 ccm kaltes W. eingießt. RASCHIG. — 4. Aus NO und H_2SO_4: Man mischt 10 ccm gesättigte $CuSO_4$-Lsg. mit 200 ccm konz. H_2SO_4 und leitet NO ein. Es tritt sofort intensive Färbung ein. Bei Abwesenheit von $CuSO_4$ gelingt die Rk. kaum; sehr gut erhält man sie aber bei Anwendung von $FeSO_4$ statt des $CuSO_4$. — 5. Durch Oxydation von Hydroxylaminmonosulfosäure, $OH.NH.SO_3H$: Man löst 27 g Kaliumpersulfat in konz. H_2SO_4 zu 100 ccm und läßt eine Stunde stehen. Diese Lsg. gibt man in Anteilen von je 10 bis 20 ccm unter Kühlung zu 20 ccm einer folgendermaßen dargestellten Lsg. von $OH.NH.SO_3H$ und $CuSO_4$: Man mischt 10 ccm $^1/_1$ n. $CuSO_4$-Lsg. mit 100 ccm konz. H_2SO_4, kühlt gut ab und gibt unter stetem Umschwenken eine Lsg. von 1.35 g $OH.NH.SO_3Na$ in 2 ccm W. hinzu. Bei diesem Versuch verschwindet aber die Violettfärbung bald wieder, weil die CARO'sche Säure zu $NO_2.SO_3H$ weiter oxydierend wirkt. RASCHIG. — 6. Durch elektrolytische Reduktion: Elektrolysiert man Nitrose, so bildet sich an der Kathode eine violette Färbung. GURCMANN (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 161).

b) *Bildung der Salze.* — Vgl. auch Darst. 4) und 5) der Säure. — Die bei der bekannten HNO_3-Rk. mit $FeSO_4$ und H_2SO_4 auftretende Braunfärbung ist vielleicht der B. von nitrosisulfosaurem Eisen zuzuschreiben. RASCHIG. — 1. Durch Reduktion von Nitrosylschwefelsäure mit Metallen (bereits beobachtet von DÖBEREINER, vgl. S. 701), Oxydulverbindungen oder organischen Reduktionsmitteln: Eine Lsg. von Nitrosylschwefelsäure in H_2SO_4, oder von Natriumnitrit in einem großen Ueberschuß von konz. H_2SO_4 färbt sich unter geringer Entwicklung von NO violett, wenn man Cu_2O, CuCl, CuBr, CuJ, $CuNaS_2O_3$ oder ein Cupro-Cuprisalz darin auflöst; ebenso wirkt reduziertes Cu, während Cu in Blattform sich nur schwierig löst. Ganz allgemein kann man Nitrosylschwefelsäure mit Metallen reduzieren, wobei Hg, (besonders gut, RASCHIG) Ag, Sn, Al, weniger gut Sb, Cd, Pb als Re-

duktionsmittel dienen kann. Die mit Co erhaltene blaue Färbung ist sehr unbeständig, Zn, Bi. Cr, U, S, P reagieren nicht. Reduziertes Ni, As, Mg, Tl reagieren sehr heftig, geben aber keine blaue Farbe; Se und Te reagieren wie mit reiner H_2SO_4. As_2O_3, Sb_2O_3, MnO, SnO, HgCl, $CrCl_2$, CS_2, Bi_2S_3, As_2S_3, SnS, ZnS, $K_4Fe(CN)_6$, Harnstoff, Oxal-, Wein- und Citronensäure und deren Salze gaben kein positives Resultat; Zinkphosphid und -arsenid sowie $Ba(H_2PO_2)_2$ erzeugen eine blaue Färbung, weniger gut PbS oder $SnCl_2$. A., Ae., Glycerin, schwieriger Essigsäure reagieren lebhaft und verursachen Bildung eines blauen Ringes. Sehr gut aber reagieren Eisenverbindungen, wie metallisches Fe, auch in kompakter Form, und konz. Lsgg. von $FeCl_2$, $FeSO_4$, FeC_2O_4, sowie FeS, während Ferriverbindungen ohne Einwirkung sind. Die mit Ferroverbindungen entstehende Farbe ist rosaviolett. Die entstehenden Farben sind so lebhaft, daß sie zum Nachweis geringer Mengen von Stickoxyden in H_2SO_4 dienen können. Durch Auflösen von $CuSO_4$ oder $Fe_2(SO_4)_3$ in dieser gefärbten Flüssigkeit kann man dann die Cupri- resp. Ferrisalze erhalten. Kupferblech löst sich in Nitrosylschwefelsäure unter Auftreten der blauen Färbung anfangs recht schnell und ohne Gasentwicklung; erst später entwickelt sich reines Stickoxyd; SO_2 entsteht hierbei überhaupt nicht. Noch TRAUTZ nahm einen Zerfall nach: $ON(SO_3H)_2 + 2NO_2.SO_3H + 2H_2O = 3NO + 4H_2SO_4$ an; dann müßte aber auch nach Verbrauch des $NO_2.SO_3H$ die Rk. nach: $NO(SO_3H)_2 = NO + H_2SO_4 + SO_2$ vor sich gehen. Das Nichtauftreten des SO_2 spricht also gegen die Formel $ON(SO_3H)_2$. RASCHIG.

Eine für weitere Untersuchungen brauchbare Lsg. des Cu-Salzes erhält man, wenn man 69 g $NaNO_2$ in konz. H_2SO_4 zum Liter löst und mit viel dünnem Cu-Blech 15 Min. lang schüttelt. Viel schneller und quantitativ erhält man das sulfonitronsaure Cu, wenn man zu $NO_2.SO_3H$ eine Lsg. von 10 ccm gesättigtem wss. $CuSO_4$, mit 200 ccm konz. H_2SO_4 gemischt, zusetzt und mit Hg schüttelt. Diese Lsg. ist verhältnismäßig gut haltbar. RASCHIG.

2. Die Cupri- resp. Ferrisalze bilden sich, wenn man in eine Lsg. der Sulfate einen Strom von NO einleitet, welche letztere Reaktion — bereits von DESBASSINS u. RICHEMONT beobachtet, aber von JAQUELIN der Gegenwart von Ferrosalzen zugeschrieben — wieder in Vergessenheit geraten war. SABATIER (welcher auch hierbei immer B. von peroxylaminsulfosauren Salzen annimmt).

Obgleich sich die einmal dargestellte Lsg. von Nitrosisulfosäure u. a. unzersetzt verdünnen läßt, gelingt die Darst. mittels Cu-Blech oder Hg nicht, wenn man nicht ganz konz. H_2SO_4 anwendet. Offenbar ist in verdünnterer Säure die Nitrosulfosäure hydrolysiert und die Reduktion ergreift dann nur die abgespaltene HNO_2. RASCHIG. Nach LUNGE u. BERL kann die außerordentlich geringe Hydrolyse einer 80%igen Säure das Ausbleiben der Rk. nicht verursachen. Umgekehrt reagiert SO_2 mit Nitrosulfosäure in konz. H_2SO_4 nicht oder kaum, wohl dagegen in verdünnterer Säure, sie wirkt also jedenfalls gerade auf die sich hierbei abspaltende HNO_2; es muß sich also dann auch im Gloverturm $ON(OH)SO_3H$ finden, was wirklich der Fall ist. RASCHIG.

c) *Eigenschaften der nach* SABATIER *bereiteten blauen Lsg.* — Dieselbe zersetzt sich allmählich in H_2SO_4, SO_2 und NO: bei gewöhnlicher Temp. erst im Laufe von Monaten, beim Erhitzen schneller, aber bei 100° doch noch sehr langsam. Beim Schütteln mit Luft entfärbt sie sich unter Entwicklung nitroser Dämpfe und Bildung von Nitrosylschwefelsäure. H_2O_2 oder H_2SO_5 bewirken beschleunigte Zersetzung, ebenso Cl, während Br nur sehr langsam und J überhaupt nicht reagiert. Geringe Mengen $KClO_3$ entfärben sofort, $KClO_4$ ist dagegen ohne Einwirkung. Alkalichloride werden sofort unter Bildung von HCl und Cl zersetzt, KJ entfärbt augenblicklich unter Ausscheidung von Jod. HNO_3 wirkt oxydierend und daher entfärbend, H_2O gibt H_2SO_4 und salpetrige Gase, H_2SO_4 ist ohne Einwirkung. Metalloxyde oder -karbonate ergeben nicht die betreffenden Metallsalze, sondern wirken zersetzend, mit Ausnahme der Cupri-

verbindungen, welche eine beständige Lsg. liefern, und des $Fe(OH)_3$, welches sich bei 0° ohne Zersetzung zu lösen vermag. SABATIER. — Die nach RASCHIG bereitete Lsg. des Cu-Salzes wird durch $KMnO_4$ ohne Gasentw. zu $NO_2.SO_3H$ oxydiert. Ebenso wirkt eine $^1/_{10}$ n. Lsg. von HNO_3 in konz. H_2SO_4, wobei die HNO_3 gleichfalls in $NO_2.SO_3H$ übergeht. RASCHIG. Sehr wahrscheinlich wird Sulfonitronsäure nicht allein durch O, sondern noch viel schneller durch NO_2 in Nitrosylschwefelsäure verwandelt. Diese Rk. erfolgt sogar bei —15° momentan. LUNGE u. BERL (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 807, 857, 881).

Ueber die Bedeutung der Sulfonitronsäure für den Bleikammerprozeß (LUNGE u. BERL) vgl. Nachtrag zu S. 496f; LITTMANN (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1187).

Die Zus. der Säure wurde von RASCHIG durch Analyse des Cu-Salzes bestimmt, indem er eine bestimmte Menge $NO_2.SO_3H$ in sulfonitronsaures Cu überführte und dann mit Salpeterschwefelsäure titrierte.

C. $HO.SO_2.O.NO$, *Nitrosylschwefelsäure oder* $NO_2.SO_3H$, *Nitrosulfosäure* (RASCHIG). — *Bleikammerkristalle, Salpetrige Schwefelsäure.* — Zuerst beim Bleikammerprozeß aufgefunden von CLÉMENT u. DESORMES (*Ann. Chim.* **59**, (1806) 329; N. GEHL **4**, 457), synthetisch dargestellt von DAVY (*Chem. ord. philos. researches chiefly concerning nitrous oxyde, London* **1800**; *Elemente* **1**, 249). Vgl. auch DALTON (*System des chem. Teils der Naturw.*, übers. von FR. WOLFF, *Berlin* **1812**, 2, 200).

a) *Bildung.* — 1. Aus konz. H_2SO_4 und den Oxyden des N mit Ausnahme des N_2O: *α*) Wasserfreies N_2O_3 vereinigt sich mit konz. H_2SO_4 zu einer Kristallmasse, WELTZIEN (*Ann.* **115**, 213; *J. B.* **1860**, 105). — *β*) Konz. H_2SO_4 absorbiert aus einem Gemenge von O und NO auf 1 Vol. des ersteren 4 oder mehr Vol. des letzteren, färbt sich rot und setzt Kristalle ab, BUSSY; die Ggw. der konz. H_2SO_4 bedingt, daß nicht mehr O aufgenommen wird, als zur B. von N_2O_3 nötig ist; die Absorption vollzieht sich um so leichter, je konzentrierter die H_2SO_4 ist, C. A. WINKLER. — *γ*) NO_2 bildet mit konz. H_2SO_4 Nitrosylschwefelsäure neben einer aus H_2SO_4 und HNO_3 bestehenden Flüssigkeit: $N_2O_4 + H_2SO_4 = HO.SO_2.O.NO + HNO_3$, GAY LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **1**, (1816) 394); A. ROSE (*Pogg.* **50**, 161; *Berzel. J. B.* **21**, (1842) 47); WEBER (*J. prakt. Chem.* **85**, 423; *J. B.* **1862**, 93; *Pogg.* **123**, 341; *J. B.* **1864**, 156; *Dingl.* **167**, 453; *J. B.* **1863**, 738; *Pogg.* **127**, 543; *J. B.* **1866**, 125 u. 141; *J. prakt. Chem.* **100**, 37; *J. B.* **1866**, 140; ausführl. *Pogg.* **130**, (1867) 277). Die nur langsam erfolgende Kristallbildung wird stark beschleunigt, wenn man das Gefäß mit NO füllt. GAULTIER DE CLAUBRY (*Ann. Chim. Phys.* **45**, 284; *Pogg.* **20**, 467; *Berzel. J. B.* **11**, (1832) 72). — *δ*) Das Gemisch von konz. H_2SO_4 und konz. HNO_3 entwickelt beim Erhitzen rote Dämpfe, es destillieren H_2SO_4 und HNO_3 und als Rückstand bleibt eine Lsg. von Nitrosylschwefelsäure in konz. H_2SO_4, A. ROSE. — *ε*) Löst man ein Nitrit in konz. H_2SO_4, so erhält man eine Lsg., welche alle Rkk. einer solchen von Nitrosylschwefelsäure in H_2SO_4 liefert. Beim Destillieren von Salpeter mit konz. H_2SO_4 gehen gegen Ende Kristalle über, SCANLAN (*Kast. Arch.* **9**, 405).

2. Aus wasserfreier H_2SO_4 und den Oxyden des N bei Ggw. von Wasser: *α*) Tritt gasförmiges SO_3 zu rauchender HNO_3, so entstehen Kristalle und eine Flüssigkeit, DÖBEREINER (*Schw.* 8, (1812) 239). — *β*) Setzt man zu einer Mischung von SO_3 und N_2O_4 vorsichtig ein wenig W., so entstehen Kristalle, gleichzeitig jedoch eine Flüssigkeit, GAULTIER DE CLAUBRY. — *γ*) Abgekühltes Salpetersäuremonohydrat absorbiert den Dampf von SO_3, entwickelt beim Erhitzen viel O, NO_2 und ein Sublimat weißer Nadeln, während im Rückstand eine Lsg. von Nitrosylschwefelsäure in konz. H_2SO_4 bleibt, KUHLMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, 116; *Berzel. J. B.* **22**, (1843) 54). — Ueber die Reaktion zwischen H_2SO_4, N_2O_4 und HNO_3 vgl. unten, S. 700.

3. Aus SO_2 und Oxyden des N bei Ggw. von W. oder von W. und

Sauerstoff: Bei Abwesenheit von W. wirkt SO_2 weder auf NO noch auf das durch Zutritt von Luft oder O entstehende NO_2, Davy; auch bei 100° reagieren SO_2 und NO nicht, Lunge (*Ber.* **14**, (1881) 2196). Eine kleine Menge W. bewirkt die Verdichtung des Gemenges zu Kristallen, Davy. NO_2 und SO_2 bilden auch in einer CO_2-Atmosphäre Nitrosylschwefelsäure, jedoch nur bei Ggw. von Feuchtigkeit, Winckler, dagegen gibt Stickstofftrioxyd H_2SO_4 und NO, welche bei Zutritt von O unter B. von Nitrosylschwefelsäure reagieren. NO und SO_2 reagieren bei Gegenwart von etwas W. und Abwesenheit von O derart, daß in wenigen Stunden das NO vollständig zu N_2O reduziert ist, wobei kein N entsteht. Verwendet man aber statt des W. verd. H_2SO_4 bis zu D. 1.32, so tritt diese Reduktion nicht ein. Andererseits bildet sich bei der Rk. zwischen NO, SO_2 und H_2O bei Ggw. von O auch N_2O (oder N?), was für die Praxis des Bleikammerprozesses von Bedeutung ist. Auch hier findet eine solche Reduktion nicht statt, wenn statt des W. verd. H_2SO_4 von D. 1.32 verwandelt ist. Der Reaktionsverlauf bei Ggw. stärkerer H_2SO_4 ließ sich wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht studieren. Lunge. — Flüssiges SO_2 mischt sich bei —20° mit N_2O_4 ohne Rk., Zusatz eines Tropfens W. bewirkt jedoch stürmische Entwicklung von N (wohl NO, Lunge u. Berl (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 890)) und B. von mit HNO_3 verunreinigter Nitrosylschwefelsäure. Gaultier de Claubry. Nach Lunge u. Berl entsteht hierbei Sulfonitronsäure, S. 696. Feuchtes SO_2 gibt mit flüssigem N_2O_4 gleichfalls Kristalle. Gaultier de Claubry. — Leitet man in einen Kolben, dessen Wände mit einer dünnen Schicht konz. H_2SO_4 beschlagen sind, gleichzeitig trockenes SO_2 und NO_2, so verschwindet die Farbe und es entstehen harte, trockene Kristallkrusten. Weber. — Tropft man SO_2 zu HNO_3, so bilden sich rote Dämpfe und Kristalle, Sestini (*Bull. soc. chim.* [2] **10**, (1868) 226).

Entzündet man ein Gemenge von 1 T. S und $2^1/_2$ bis 3 T. Salpeter unter einer schlecht schließenden Glasglocke, so sieht man nach einiger Zeit Kristalle von Nitrosylschwefelsäure die Wandungen bekleiden, Reinsch (*Jahrb. prakt. Pharm.* **23**, 147; *J. B.* **1851**, 321; *N. Jahrb. Pharm.* **12**, 3; *J. B.* **1859**, 113). — Bei der Schwefelsäurefabrikation treten die Kristalle gelegentlich auf, wenn zu wenig W. vorhanden ist. Zuweilen geht die B. der Dinitrosylpyroschwefelsäure (S. 702) derjenigen der Nitrosylschwefelsäure voraus, wie auch die Lsg. der ersteren Verb. in wenig warmer konz. H_2SO_4 beim Erkalten zu einer durchscheinenden M. von Nitrosylschwefelsäure erstarrt, Prevostaye (*Ann. Chim. Phys.* **73**, 362; *Berzel. J. B.* **21**, (1842) 47). — Eine Angabe von Henry u. Plisson, daß NO bei längerer Berührung mit konz. H_2SO_4 unter B. von Bleikammerkristallen absorbiert werde, wurde von Gay-Lussac, Berzelius (*Gilb.* **50**, 388), und vielen anderen widerlegt.

b) *Darstellung.* — Man leitet SO_2 in gut abgekühlte, rauchende HNO_3, bis die M. breiig erstarrt, nicht aber bis zur völligen Zers. der HNO_3, und trocknet auf Thon über konz. H_2SO_4, Weber, oder man setzt zu konz. H_2SO_4 überschüssiges N_2O_4, wäscht die erstarrte M. mit flüssigem N_2O_4 und trocknet im Vakuum oder in einem Luftstrom bei 20 bis 30°, Gaultier de Claubry; Müller (*Ann.* **122**, 1; *J. B.* **1862**, 91).

c) *Eigenschaften.* — Vierseitige Säulen, Gay-Lussac, gerade, rhombische Kristalle, Müller. Meist blättrig, federartig oder körnig kristallinische M., farblos, durchsichtig oder durchscheinend. — Schmilzt bei 73° unter Abgabe roter Dämpfe (vgl. jedoch unten), Weltzien; die bei 60° geschmolzene Verb. kann in der Ruhe bis auf 10° abgekühlt werden und erstarrt dann erst beim Schütteln unter Wärmeentwicklung, Prevostaye. Färbt die Haut gelb. Henry (*Ann. Phil.* **27**, 368; *Ausz. Pogg.* **7**, (1826) 135; *Berzel. J. B.* **7**, 115). Metallsalze sind nicht bekannt.

d) *Zersetzungen.* — 1. Die Kristalle zersetzen sich beim Erhitzen über 50° unter Entw. von NO und NO_2, schmelzen bei 120 bis 130° (vgl. jedoch oben) unter fortdauerndem Entweichen von NO_2, bis die Temp. 200° erreicht ist,

worauf zwischen 200 und 280° HNO_3 fortgeht. Beim Sdp. des Hg destilliert konz. H_2SO_4, welche jedoch mit W. noch NO entwickelt, GAULTIER DE CLAUBRY. Intermediär bildet sich bei der Zers. auch Dinitrosylpyroschwefelsäure (D)), MICHAELIS u. SCHUMANN (*Ber.* 7, (1874) 1075). — 2. Sie lösen sich in W. rasch unter Erwärmung und B. von NO zu verd. H_2SO_4, welche beim Kochen noch viel NO entwickelt. Beim Eintragen in viel W. lösen sie sich ohne Gasentwicklung, FREMY. Die Lsg. enthält nach HENRY HNO_3, die kalte Lsg. nach GAULTIER HNO_2 und HNO_3; nach A. ROSE u. THOMSON ist sie frei von HNO_3, nach Ersterem auch von HNO_2, wenn bei Abschluß von Luft gelöst wurde. Nach RAMMELSBERG u. PHILIPP bildet sich bei der Zers. mit W. N_2O_3, NO und HNO_3 nach: $16NHSO_5 + 9H_2O = 16H_2SO_4 + 4NO + 2HNO_3 + 5N_2O_3$. Nach LUNGE (*Handbuch der Sodaindustrie* (1903), **1**, 558), ist die Zers. ganz einfach zu erklären, indem sich zuerst HNO_2 bildet; $NHSO_5 + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2$, welches darauf zerfällt: $3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$. Etwas anders verläuft die Zers., wenn nur wenig W. angewandt wird: $2NHSO_5 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$, LUNGE. — Auch bei Abwesenheit von Luft, z. B. in einer Atmosphäre von CO_2, GAY-LUSSAC, H oder N werden rote Dämpfe entwickelt, doch weniger als an der Luft. Die Lsg. ist erst blau, dann grün, schließlich gelb. Auf Schnee schmelzen die Kristalle unter dunkelblauer Färbung, wobei die Temp. auf —26.7° sinkt; bei dieser Temp. findet keine weitere Einwirkung statt, DANA. — 3. Sie zersetzen sich beim Erhitzen mit MgO unter Erglühen der Masse, noch heftiger mit BaO, wobei BaO_2, $BaSO_4$ und $Ba(NO_3)_2$ entsteht, GAULTIER. Beim Verreiben mit $KHCO_3$ geben die Kristalle zuerst unter Entwicklung von Salpetersäuredampf ein trockenes Gemenge, welches bei weiterem Reiben teigartig wird und außer Kaliumkarbonat und -sulfat sehr wenig Nitrat enthält. Mit Ammoniumkarbonat lassen sich die Kristalle ohne Zers. verreiben. THOMSON. — 4. Beim Erhitzen mit Hg entstehen $HgSO_4$, SO_2, NO und N, GAULTIER. — 5. PCl_5 reagiert nach: $NHSO_5 + PCl_5 = ClSO_3H + NOCl + POCl_3$, MICHAELIS u. SCHUMANN. — 6. Mit NaCl resp. NaBr entsteht beim Erhitzen NOCl resp. NOBr: GIRARD u. PABST (*Bull. soc. chim.* [2] **30**, (1878) 531). — 7. Bei der Einw. von Metallen, Metalloxydulverbindungen und bei der elektrolytischen Reduktion durch den elektrischen Strom entsteht Sulfonitronsäure (B)). Vgl. ausführlich S. 696.

8. *Verhalten gegen Schwefelsäure und in schwefelsaurer Lösung.* — Nitrosylschwefelsäure löst sich in kalter H_2SO_4, D. 1.7 bis 1.55, ohne Gasentwicklung, in konz. H_2SO_4 leicht und unzersetzt, WEBER, in H_2SO_4, D. 1.6, schwierig unter Entw. von wenig roten Dämpfen. Die blaßgelbe Lsg. entwickelt bei 15.5° Gas, welches bei niedrigerer Temp. wieder absorbiert wird, DANA. Löst sich in verd. H_2SO_4 schwieriger als in konz., weshalb W. aus der Lsg. in konz. H_2SO_4 Kristalle abscheidet unter geringer Zersetzung, MÜLLER. — Lsgg. von Nitrosylschwefelsäure in H_2SO_4 entstehen, wenn bei der Darst. der Nitrosylschwefelsäure überschüssige H_2SO_4 angewandt wird; auch hinterbleiben sie bei der Destillation der Kristalle. Sie rauchen nicht, sind in der Kälte farblos, in der Wärme gelb oder grüngelb und besitzen D. 1.887, DÖBEREINER; 1.94 bis 1.96, BERZELIUS. — 1 g H_2SO_4, D. 1.84, löst bei 19° 1.172 g $NHSO_5$, und die Löslichkeit nimmt mit der Temp. rasch zu. D. der gesättigten Lsg. 1.89. 1 g H_2SO_4, D. 1.710 = 60° Bé, löst bei 19° 0.4935 g $NHSO_5$. Erst in der Nähe des Sättigungspunktes wird die Flüssigkeit schwach gelbgrün, während die Atmosphäre im geschlossenen Gefäß auch bei völliger Sättigung vollkommen farblos bleibt. H_2SO_4, D. 1.84, färbt sich erst bei Zusatz von ca. 20 % N_2O_4 schwach gelblich und nimmt dann weitere Mengen N_2O_4 immer langsamer auf, bis sie sich schließlich ungelöst gelbrot schichten. Eine solche gesättigte Lsg. setzt nach einiger Zeit Kristalle von $NHSO_5$ ab; bei einem Gehalt von 25 bis 30 % N_2O_4 ist sie

deutlich gelb gefärbt, LUNGE u. WEINTRAUB (*Z. angew. Chem.* **1899**, 393; *C.-B.* **1899**, I, 1177). — Schüttelt man die Lsg. in konz. H_2SO_4 mit Hg, so findet quantitative Zers. in NO und H_2SO_4 statt, LUNGE, ist jedoch viel $CuSO_4$ zugegen, so wird diese Zers. völlig verhindert; es bildet sich vielmehr quantitativ Nitrosisulfosäure, RASCHIG (*Z. angew. Chem.* 18, (1905) 1307). — Die Lsg. entwickelt mit W. NO, entzündet P bei 62°, oxydiert S beim Destillieren unter B. von SO_2, salpetrigen Gasen und einem weißen Sublimat. Sie oxydiert Zn, Fe, Cu, Hg und Ag unter Entw. von NO und färbt sich dabei teils purpurrot, am schönsten durch FeS, teils veilchenblau, am schönsten durch Cu, DÖBEREINER, unter Bildung der Verb. B) (S. 695), RASCHIG, SABATIER. — Beim Erhitzen mit $(NH_4)_2SO_4$ auf 160° entwickelt sich N, PELOUZE. — Lsgg. von $NHSO_5$ in H_2SO_4 hinterlassen, bis zur Hälfte destilliert, einen an HNO_2 reicheren Rückstand (vgl. unten). Die Lsg. von Nitrosylschwefelsäure in konz. H_2SO_4 kann destilliert werden, ohne HNO_2 zu verlieren, WEBER. Destilliert man eine solche Lsg. fünf Stunden lang, sodaß dabei 40 % der H_2SO_4 übergeht, so destillieren dabei 5 % der Nitrosylschwefelsäure unverändert mit über, während 95 % im Rückstand verbleiben, LUNGE (*Z. angew. Chem.* **1888**, 661; **1890**, 447). — In Lsgg. von Nitrosylschwefelsäure in H_2SO_4 befinden sich außer diesen beiden Körpern noch N_2O_4 und HNO_3, infolge einer Zers., welche die H_2SO_4 und die $NHSO_5$ ausübt, andererseits können sich H_2SO_4 und N_2O_4 miteinander zu HNO_3 und $NHSO_5$ umsetzen, so daß ein Gleichgewichtszustand eintritt, in welchem die Menge der vorhandenen $NHSO_5$ von der Konz. der H_2SO_4 abhängig ist. Verwendet man H_2SO_4 von 66° Bé, so ist die Umwandlung des N_2O_4 in $NHSO_5$ und HNO_3 die Hauptreaktion, während die entgegengesetzte Rk. erst dann zur Geltung kommt, wenn die Menge der H_2SO_4 im Vergleich zu derjenigen der HNO_3 sehr gering ist. Die Affinität der H_2SO_4 zu N_2O_4 nimmt aber mit wachsendem Wassergehalt rasch ab, so daß bei Anwendung einer H_2SO_4, D. 1.65, die Einwirkung der HNO_3 auf die $NHSO_5$ überwiegt; setzt man daher zu solcher H_2SO_4 Stickstofftetroxyd, so bleibt ein großer Teil desselben unverbunden, obgleich die Menge der HNO_3, welche sich ja erst bei der Rk. bildet, nur gering ist, LUNGE u. WEINTRAUB.

9. *Verhalten gegen Schwefeldioxyd.* — In der Wärme zersetzt SO_2 die Bleikammerkristalle unter Entw. von N_2O, FREMY (*Compt. rend.* **70**, 61; *C.-B.* **1870**, 108). Die Lsg. der Nitrosylschwefelsäure in konz. H_2SO_4 wird durch SO_2 auch bei anhaltendem Durchleiten nur unvollständig zersetzt, fügt man jedoch W. hinzu, so entwickeln sich braune Dämpfe; ebenso wird die Lsg. in H_2SO_4, D. 1.55 oder geringerer D., durch SO_2 unter lebhafter Entw. von NO zersetzt, WEBER, nach: $2NHSO_5 + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$; auch LUNGE (*Handb.* **1**, 561). — Ist gleichzeitig O vorhanden, so kann diese Reduktion unterbleiben, derart, daß je nach dem Ueberwiegen des SO_2 oder O, je nach der Höhe der Temp. und der Verdünnung der Säure Bildung oder Zers. von $NHSO_5$ eintritt; wenn bei hoher Temp., Mangel an O und Ueberschuß an W. Reduktion von $NHSO_5$ stattgefunden hat, so kann durch Erniedrigung der Temp., Zuführung von O und Anwendung konzentrierter Säure wiederum Rückbildung erfolgen, SOREL; LUNGE (*Handb. der Sodaind.* (1903) Bd. 1 S. 561).

Ueber die Bedeutung der $NHSO_5$ als Sauerstoffüberträger, besonders beim Bleikammerprozeß (LUNGE u. BERL) vgl. Nachtrag zu S. 496 f.

e) *Konstitution.* — Von den beiden in Betracht kommenden Formeln $HO.SO_2.NO_2$ und $HO.SO_2.O.NO$ wurde bis vor kurzem allgemein die zweite, welche eine Nitrosogruppe enthält, als die richtige angesehen, da der Körper mit PCl_5 und mit NaCl resp. NaBr NOCl resp. NOBr liefert (vgl. Rkk. 5) u. 6)). Der Parallelismus der Rkk. $H_2NOH + H.SO_2.OH = H_2N.SO_2.OH + H_2O$ und $O_2NOH + H.SO_2.OH = O_2N.SO_2.OH + H_2O$ spricht jedoch für die Nitroformel, RASCHIG (*Z. angew. Chem.* 18, (1905) 1302). Diese Formel wird aber noch wahrscheinlicher durch die Oxydation der $OHNH.SO_3H$ mit CARO'scher Säure zu $NO_2.SO_3H$ (vgl. $ON(OH).SO_3H$, Darst. 5)). — LUNGE u. BERL (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 807, 857, 881) bemerken hierzu, daß auch die altbekannte B. aus SO_2 und HNO_3 auf die Nitroformel deuten würde, während andererseits die B. aus H_2SO_4 und N_2O_3 dem ent-

gegenstände. Auch verhalte sich die Nitrosylschwefelsäure wie eine wahre Nitrosoverbindung. Sie erklären diese Widersprüche durch Annahme einer Umlagerung der Nitro- in die Nitrosoverb., indem sie dahingestellt sein lassen, ob diese Umlagerung schon in den festen Bleikammerkristallen vollzogen sei; in der Nitrose sei sie jedenfalls vollendet.

	Berechnet.	WEBER. Gefunden.
N	11.03	10.0—10.3
SO_3	63.01	63.9—64.0
H_2O	7.06	9.5—10.5
an FeO übertragb. O	6.30	5.2—6.3

WEBER (*Pogg.* **123**, (1864) 346). Frühere Analysen von HENRY, GAULTIER, THOMSON, WELTZIEN u. R. MÜLLER ließen die Formel zweifelhaft.

Aeltere Literatur vgl. noch KOENE (*Berzel. J. B.* **25**, (1846) 55); REBLING (*Z. ges. Naturw.* **27**, 211; *J. B.* **1861**, 152).

D. $N_2O_3,2SO_3$ *oder* $ON.O.S_2O_5.O.NO$. *Dinitrosylpyroschwefelsäure. Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid, schwefelsaures Stickoxyd* von H. ROSE. a) *Bildung.* — 1. Läßt man Induktionsfunken durch ein trockenes Gemenge von N, O und SO_2 (oder wasserfreier H_2SO_4) schlagen, so vereinigen sich 2 Vol. N mit 3.74 Vol. SO_2 und 4.89 Vol. O zu Kristallen dieser Verbindung, MORREN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **4**, 293; *J. B.* **1865**, 151); ber. 2.4 und 5 Vol. — 2. Ueber B. aus Schwefeldampf und N_2O vgl. diesen Bd. S. 244, unten. — 3. Aus SO_3 und NO, AIMÉ; KUHLMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 116); H. ROSE (*Pogg.* **47**, 605; *Berzel. J. B.* **20**, (1839) 55). Dabei entsteht SO_2 nach: $3SO_3 + 2NO = N_2O_3,2SO_3 + SO_2$, BRÜNING (*Ann.* **98**, 377; *J. B.* **1856**, 306). — 4. Aus flüssigem SO_2 und flüssigem NO_2, DE LA PREVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* **73**, 362; *Berzel. J. B.* **21**, (1842) 47). Vermischt man die beiden Flüssigkeiten im zugeschmolzenen Rohr in der Kälte, so entsteht eine grünliche Mischung, welche in 24 Stunden zu $^9/_{10}$ erstarrt, PREVOSTAYE. (Nach LUNGE u. BERL (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 890) ist das entstehende Prod. Sulfonitronsäure, S. 695); beim Oeffnen des Rohres erfolgt, falls man nicht stark abkühlt, Explosion, wobei eine über den Kristallen stehende, grünliche Flüssigkeit in roten Dämpfen verflüchtigt wird, PREVOSTAYE. Unter gewöhnlichem Druck wirken weder flüssiges noch gasförmiges SO_2 und NO_2 aufeinander, PREVOSTAYE, wohl aber, wenn man sie durch ein stark erhitztes Rohr leitet oder wenn man $Pb(NO_3)_2$ im Kugelrohr bis fast zum Glühen erhitzt und SO_2 zuleitet, WEBER (*Pogg.* **123**, 337; *J. B.* **1864**, 155). — 5. Durch Erhitzen von Nitrylnitrosylpyroschwefelsäure (G)), WEBER. — 6. Als intermediäres Zersetzungsprod. beim Erhitzen der Nitrosylschwefelsäure (C)), MICHAELIS u. SCHUMANN (*Ber.* **7**, (1874) 1075).

b) *Darstellung.* — 1. Man leitet zu SO_3 durch $CaCl_2$ getrocknetes NO, so lange es absorbiert wird, H. ROSE, und erwärmt dabei allmählich stärker, zuletzt fast bis zum Sieden der Verbindung, BRÜNING. — 2. Man leitet gasförmiges NO_2 zu SO_3, erwärmt, wenn die Hauptmenge des NO_2 aufgenommen ist, zum Schmelzen, läßt noch einige Zeit einwirken und erhitzt zum Sieden, wobei in der Kälte gebildete Nitrylnitrosylpyroschwefelsäure unter Entw. von O und NO_2 in diese Verb. übergeht, WEBER.

c) *Eigenschaften.* — Harte, weiße Kristallmasse. Nach PREVOSTAYE gerade, rektanguläre, an den Seiten abgestumpfte Säulen. D. 2.14, PREVOSTAYE. Schmp. 217°, BRÜNING, fängt bei 217° an zu schmelzen und ist bei 230° ganz flüssig. Die geschmolzene Sbst. ist in der Nähe des Siedep. gelbrot, bei 230° gelb. Sie beginnt bei 217° zu erstarren, bleibt bis 190° (187°, BRÜNING) durchsichtig, unter dieser Temp. ist sie undurchsichtig und grünlichgelb und erst nach völligem Erkalten weiß. Siedet fast beim Sdp.

des Quecksilbers und ist unzersetzt destillierbar. Aetzt die Haut mit erst dunkelroter, dann gelber und schwärzlicher Färbung, PREVOSTAYE.

d) *Zersetzungen.* — 1. Zieht aus der Luft H_2O an und verliert N_2O_3; löst sich in W. unter Entw. von NO rasch zu HNO_3 und H_2SO_4, BRÜNING; WEBER. — 2. Löst sich nach H. ROSE reichlich in k. konz. H_2SO_4, nach PREVOSTAYE nicht in k., langsam in warmer konz. H_2SO_4, aus welcher Lsg. Kristalle von Nitrosylschwefelsäure anschießen. — 3. Trockenes BaO ist in der Kälte ohne Einw., beim Erhitzen erglüht es und verwandelt sich unter Entw. roter Dämpfe in $BaSO_4$, PREVOSTAYE. — 4. Erhitztes Hg entwickelt ein Gemenge von NO und SO_2 und verwandelt sich in $HgSO_4$, PREVOSTAYE. — 5. Schmilzt im NH_3-Gase unter starker Wärmeentwicklung und Entweichen von N und reagiert dabei nach: $N_2O_3,2SO_3 + 4NH_3 = 2(NH_4HSO_4) + 4N + H_2O$, PREVOSTAYE. — 6. Verwandelt A. ohne Entw. roter Dämpfe in Aethylnitrit, H. ROSE.

		PREVOSTAYE.	BRÜNING.
N_2O_3	32.21	32.00	30.91
$2SO_3$	67.79	67.95	68.41
$N_2O_3,2SO_3$	100.00	99.95	99.32

H. ROSE fand 71.64, WEBER 72.42 % SO_3; letzterer bestimmte den auf FeO übertragbaren O zu 7.1 % (ber. 6.8). Nach MORREN's Synthese vereinigen sich 53.69 % SO_2, 34.56 % O 11.75 % N (ber. 54.23 % SO_2, 33.90 % O, 11.86 % N). Schon PREVOSTAYE gab die richtige Formel.

E. $(OH)_2NO.O.SO_3H$. *Salpeterschwefelsäure.* — In freiem Zustande nicht bekannt. Das neutrale Natriumsalz bildet den Darapskit (Bd. II, 1, 347). Das saure NH_4-Salz vgl. unten, das saure K-Salz Bd. II, 1, 84. Daß dieses nicht als einfaches Doppelsalz $KNO_3,KHSO_4$ oder als HNO_3,K_2SO_4 aufzufassen ist, bewiesen FRIEDHEIM u. MOTZKIN (*Z. anorg. Chem.* 6, (1896) 297), indem sie zeigten, daß es bei 140° noch unverändert bleibt, also keine freie HNO_3 enthält, daß es aber bei 180° ein Mol. H_2O verliert, also auch kein $KHSO_4$ enthält, da sich letzteres erst bei 315° in Pyrosulfat verwandelt. Der bei 180° eintretende Wasserverlust kann als B. eines Pyrosalzes gedeutet werden, nach: $2KSO_3.O.NO:(OK)(OH) = KSO_3.O.NO:(OK).O.(KO):ON.O.KSO_3 + H_2O$.

Mit konz. H_2SO_4 gemischte HNO_3 wirkt in vielen Fällen kräftiger oxydierend als HNO_3 allein und erzeugt andere Prodd. Sie entwickelt, auch wenn sie nur wenig HNO_3 enthält, mit S schon in der Kälte SO_2, bei lebhafter Rk. auch eine Spur NO_2; ist mehr HNO_3 zugegen, so folgt eine Entw. von NO. Sie löst Se ohne Gasentw. zu SeO_2, P auch bei 0° ohne Färbung oder Gasentwicklung zu H_3PO_3 und H_3PO_4, ebenso J, welche Lsg. bei anhaltendem Schütteln HJO_3 abscheidet. In diesen Fällen entwickeln die Lsgg. stets bei Zusatz von Wasser NO. Im Sonnenlichte bildet die mit H_2SO_4 versetzte HNO_3 weder NO_2, noch entwickelt sie O, SCHÖNBEIN (*Pogg.* **70**, 87; *J. B.* **1847** u. **1848**, 387). Beim Destillieren entwickelt sie HNO_3 dann H_2SO_4, und hinterläßt einen Nitrosylschwefelsäure enthaltenden Rückstand, A. ROSE (*Pogg.* **50**, (1840) 161; *Berzel. J. B.* **21**, 47).

Ein Gemisch gleicher Vol. Salpetersäurehydrat und rauchender H_2SO_4 verwandelt viele organische Körper in Nitroprodukte, CAHOURS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, (1849) 5; *Ann.* **64**, (1847) 396). Es oxydiert S und As in der Kälte, entzündet P, Kohle und Ruß, greift aber Zn, Fe, Cu und Sn, ersteres auch in der Siedehitze, nicht an, DIETZENBACHER (*Compt. rend.* **60**, 1022; *C.-B.* **1865**, 783; *J. B.* **1865**, 151).

EE. $NH_4NO_3,(NH_4)HSO_4$. *Salpeterschwefelsaures Ammonium.* — Konstitution vgl. oben. Entsteht durch Einw. von ein Mol. H_2SO_4 auf zwei Mol. NH_4NO_3 in verd. Lsg. durch langsames Verdunsten. Der Kaliumverb. (Bd. II, 1, S. 84) äußerlich gleiche, jedoch äußerst zerfließliche Kristalle. FRIEDHEIM u. MOZKIN (*Z. anorg. Chem.* 6, (1896) 297).

		FRIEDHEIM u. MOZKIN.	
$2(NH_4)_2O$	26.66	26.22	26.30
N_2O_5	27.69	27.68	27.68
$2SO_3$	41.02	41.58	41.60
H_2O	4.63		
$2(NH_4)_2O,N_2O_5,2SO_3,H_2O$	100.00		

F. $HO.S_2O_5.O.NO_2,H_2O$. *Mononitrylpyroschwefelsäure. Salpetersaure Schwefelsäure.* — Man leitet langsam, vorsichtig, und unter starker Kühlung den Dampf von SO_3 in einen mit Salpetersäurehydrat gefüllten Kolben, bis eine beim Erkalten erstarrende M. entstanden ist, löst dieselbe in mäßig warmer, etwas verd. HNO_3, läßt kristallisieren und befreit die Kristalle von der Mutterlauge durch Trocknen auf Thon über konz. H_2SO_4. — Farblose, glänzende, sehr zerfließliche Kristalle, welche beim Erhitzen braune Dämpfe entwickeln und ein Sublimat von Nitrosylschwefelsäure liefern. Sie lösen sich in W. unter Erwärmung und Zerfall zu H_2SO_4 und HNO_3, Weber (*Pogg.* **142**, 602; *J. prakt. Chem.* **3**, 366; *C.-B.* **1871**, 388). Metallsalze sind nicht bekannt.

			Weber.
N_2O_5	108	22.41	23.44
$4SO_3$	320	66.40	66.22
$3H_2O$	54	11.19	11.25
$4SO_3,N_2O_5,3H_2O$	482	100.00	100.91

G. $N_2O_4,2SO_3$. *Nitrylnitrosylpyroschwefelsäure. Untersalpetersaure Schwefelsäure.* — Nach Kraut $ON.O.S_2O_5.O.NO_2$, nach Weber ein Gemisch von $N_2O_3,2SO_3$ und $N_2O_5,2SO_3$. — Wasserfreie H_2SO_4 absorbiert gasförmiges NO_2, wobei Erhitzung eintritt. Wird dieselbe verhindert, so entsteht bei vollständiger Sättigung eine weiße Kristallmasse, welche sich bei stärkerem Erhitzen unter Entw. von O und B. von Dinitrosylpyroschwefelsäure zersetzt, Weber (*Pogg.* **123**, 559; *J. B.* **1864**, 155).

			Weber. Mittel.
2NO	60	23.77	
$2SO_3$	160	63.53	66.26
2O	32	12.70	10.55
$N_2O_4,2SO_3$	252	100.00	

Bruno Linne, S. 332 bis S. 673.

Fritz Ephraim, S. 673 bis S. 704.

SELEN.

Selen im allgemeinen: BERZELIUS. *Schw.* **23**, 309 u. 430; **34**, 79; *Pogg.* **7**, (1826) 242; **8**, (1826) 423; *Ann.* **49**, (1844) 253; *Traité de chimie*, **1830**; *Ann. Chim. Phys.* [2] **9**, (1818) 239 und 356.
REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* [2] **73**, (1840) 51; [3] **46**, (1856) 257; *J. B.* **1856**, 44.
SCHAFFGOTSCH. *J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 308; *J. B.* **1847** und **1848**, 378; *Pogg.* **90**, (1853) 66; *J. B.* **1853**, 329.
MITSCHERLICH. *Ber. Berl. Akad.* **1855**, 409; *Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1856) 301; *J. B.* **1855**, 409; **1856**, 314.
HITTORF. *Pogg.* **84**, (1851) 214; *J. B.* **1851**, 318.
RATHKE. *J. prakt. Chem.* **108**, (1869) 235 und 321.
BETTENDORF u. WÜLLNER. *Pogg.* **133**, (1868) 293.
DRAPER u. MOSS. *Chem. N.* **33**, (1876) 1; *J. B.* **1876**, 180.
RAMMELSBERG. *Pogg.* **152**, (1874) 151; *Ber.* **7**, (1874) 669; *Handbuch der kryst.-phys. Chem.* 2. Aufl., 66.
PETERSEN. *Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 612.
MUTHMANN. *Z. Kryst.* **17**, (1890) 353; *J. B.* **1890**, 463.
SAUNDERS. *J. of Phys. Chem.* **4**, (1900) 423; *C.-B.* **1900**. 2, 807.

Kolloidales Se: SCHULZE. *J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 390; *Ber.* **18**, (1885) R. 655.
GUTBIER. *Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 106.
MEYER. *Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 51; *C.-B.* **1903**, 1, 686.
BILTZ. *Ber.* **37**, (1904) 1100.
PAAL u. KOCH. *Ber.* **38**, (1905) 526.

Elektrische Eigenschaften: BERZELIUS; HITTORF. Vgl. oben.
SMITH. *Am. J. sci. (Sill.)* [3] **5**, (1873) 301; *J. B.* **1873**, 130; *Ber.* **6**, (1873) 204; *Dingl.* **207**, (1873) 512.
SALE. *Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 283; **23**, (1875) 535; *Pogg.* **150**, (1873) 333; *J. B.* **1873**, 130; **1875**, 112.
ROSSE. *Phil. Mag.* [4] **47**, (1874) 161; *J. B.* **1874**, 136.
SIEMENS. *Pogg.* **156**, (1875) 334; **159**, (1876) 117; *Wied. Ann.* 2, (1877) 521; *Ber. Berl. Akad.* **1875**, 280; **1876**, 95; **1877**, 299; **1885**, 147; *Dingl.* **217**, (1875) 61; *Phil. Mag.* [4] **50**, (1875) 416; *Chem. N.* **51**, (1885) 261 und 310; *J. B.* **1875**, 113; **1876**, 121; **1877**, 159; **1885**, 248.
ADAMS. *Proc. Roy. Soc.* **23**, (1875) 535; **24**, (1876) 163; *Chem. N.* **33**, (1876) 113; *J. B.* **1875**, 112; **1876**, 123.
ADAMS u. DAY. *Proc. Roy. Soc.* **25**, (1877) 113; *J. B.* **1876**, 123.
FORSSMANN. *Wied. Ann.* **2**, (1877) 513; *J. B.* **1877**, 160.
SABINE. *Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 233; *Dingl.* **229**, (1878) 298; *Nature* **17**, 512; *J. B.* **1878**, 145.
BELL. *Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, (1880) 399; *Pharm. J.* [3] **11**, (1881) 272; *J. B.* **1880**, 193.
FRITTS. *Am. J. sci. (Sill.)* [3] **26**, (1883) 465.
BIDWELL. *Chem. N.* **51**, (1883) 261 und 310; *Phil. Mag.* [5] **15**, (1883) 31; **20**, (1885) 178; **31**, (1891) 250; **40**, (1895) 233; *Ber.* **18**, (1885) R. 695; *Wied. Ann. Beibl.* **15**, (1891) 361; *J. B.* **1883**, 214; **1891**, 250 und 299; **1895**, 533.
HESEHUS. *J. russ. phys. Ges*, **15**, (1883) 125 und 146; **35**, (1903) phys. Teil, 661; **37**, (1906) phys. Teil 221; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, (1884) 859; *Physikal. Z.* **7**, (1906) 163.
KALISCHER. *Wied. Ann.* **31**, (1887) 101; *J. B.* **1887**, 290; *C.-B.* **1886**, 850.

RUHMER. *Physikal. Z.* **3**, (1902) 468; *Das Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik, Berlin* **1902**.
BERNDT. *Physik. Z.* **5**, (1904) 121; *C.-B.* **1904**, 1, 915.

I. *Geschichte.* — Entdeckt im Jahre 1817 von BERZELIUS im Bleikammerschlamm der Gripsholmer Schwefelsäurefabrik und wegen seiner Aehnlichkeit mit Tellur (tellus, Erde) Selen (σελήνη, Mond) genannt. BERZELIUS untersuchte auch die meisten chemischen Verhältnisse des Se ausführlich.

II. *Vorkommen.* — Kommt in der Natur nur selten und in geringer Menge vor. — Im *freien Zustande*: im Riolith, mit veränderlichen Beimengungen von Selenschwefel, Selencadmium und Seleneisen. DEL RIO (*Phil. Mag. J.* 8, 261; *Pogg.* **39**, (1836) 526). Ist nach einer zweifelhaften Angabe im Gemenge mit Selenmetallen in Mexiko vorgekommen. GROTH (*Uebersicht* **1898**, S. 14).

Als *Selenschwefel* auf der Liparischen Insel Volcano, STROMEYER (*Pogg.* 2, (1824) 410). Selenschwefel ist vulkanischer S mit einer kleinen Beimischung von Se (seltener enthält derselbe auch etwas Te); dieses ist jedenfalls in isomorpher Mischung vorhanden, da der aus Se-haltigen Lsgg. kristallisierende rhombische S eine beträchtliche Menge Se (bis 35% nach MUTHMANN) aufzunehmen vermag. Die dem rhombischen S entsprechende Form des freien Se ist jedoch nicht bekannt (vgl. bei Verbb. von Se mit S). GROTH. — In dem S der Solfataren von Neapel (nach PHIPSON zu 0.264%).

Als *Selenglanze.* — Diese den entsprechenden Schwefelverbb. analogen und auch isomorphen Verbb. gehören zu den seltenen oder sehr seltenen Mineralien. — Als Selenblei oder Clausthalit (im Harz und in Argentinien), ZINKEN u. H. ROSE (*Pogg.* **3**, (1825) 271); KERSTEN; — als Selenkupfer oder Berzelin (aus einer aufgegebenen Kupfermine bei Skrikerum in Smoland), BERZELIUS; — als Selensilber oder Naumannit (im östl. Harz), H. ROSE; — als Selenquecksilber oder Tiemannit, DEL RIO und TIEMANN u. MARX (*Schw.* 54, (1828) 224); — als Selenkupfersilber oder Eukairit, von BERZELIUS an derselben Fundstätte wie Berzelin gefunden, später auch von DOMEYKO (*Ann. Min.* [6] 5, (1864) 458) in einigen Kupfermineralien aus den Minen von Cachenta in Chili; — als Selenkupfersilberthallium oder Crookesit (Fundstätte wie bei Berzelin und Eukairit), NORDENSKJÖLD (*Ann.* **145**, (1868) 127; *J. B.* **1867**, 377); — als Selenkupferblei und Selenbleikupfer oder Zorgit, H. ROSE, KERSTEN; der in Argentinien (Plata) ziemlich reichlich auftretende Zorgit ist das wichtigste Se-Mineral und enthält bis zu 31% Se (vgl. S. 712); — als Selenkobaltblei, STROMEYER (*Pogg.* 2, (1824) 403); — als Selenquecksilberblei oder Lerbachit (Harz), H. ROSE; — als Selenschwefelquecksilber oder Onofrit, H. ROSE (*Pogg.* **46**, (1839) 315; KERSTEN (*Kastn. Arch.* **14**, 127).

Als *Selenite.* – Kupferselenit oder Chalkomenit, von Mendoza in Argentinien. In Begleitung desselben finden sich Bleiselenit oder Molybdomenit und Kobaltomenit (wahrscheinlich Kobaltoselenit). Selenbleispath oder Kerstenit, Fundstätte Friedrichsglück und Eisfeld, KERSTEN (*Pogg.* **46**, (1839) 265), soll ebenfalls Bleiselenit, aber kupferhaltig sein. GROTH. Kerstenit wird von TSCHERMAK (*Mineralogie* **1897**, 561) als angebliches Bleiselenat aufgeführt.

Außerdem in sehr kleinen Mengen: Im Fahluner Schwefelkies. Die Benutzung desselben zur Darstellung von Schwefelsäure bedingt die Bildung eines Absatzes von Selen in den Bleikammern, BERZELIUS; vgl. auch NORDSTRÖM (*Ber.* **12**, (1879) 1723); — im Schwefelkies von Kraslitz in Böhmen, BUCH u. WÖHLER (*Gilb.* **69**, 264); aus diesem wird Eisenvitriol und daraus rauchende Schwefelsäure bereitet, welche beim Verdünnen mit W. eine Abscheidung von Se gibt, L. GMELIN (*Gilb.* **65**, 206); — im Schwefelkies von Luckawitz in Böhmen [dieser liefert bei der Verwendung zur Bereitung von Schwefelsäure einen ähnlichen Selenschlamm wie der Fahluner (nach LEWENAU (*Abhandl. über d. Selen, Wien* **1823**) mit 7.8% Se], SCHRATTENBACH, SCHOLZ (*Schw.* **38**, (1823) 231), PLEISCHL (*Schw.* **39**, (1823) 348); — im Schwefelkies, aus welchem H_2SO_4 in Nordhausen und Bodenmais bereitet wird, BUCH (*N. Tr.* **3**, 1, 435), MÜLLER (*Br. Arch.* 2, 235), H. v. MEYER (*Kastn. Arch.* **6**, 332); — im Schwefelkies von Felsobanya, Rota und Kapnik, KERSTEN (*Kastn. Arch.* **14**, 133); — in französischen Schwefelkiesen, z. B. von Theux und Oneux (Belgien); von Hautmont (Nord); — von Saint-Bel bei Lyon, SCHEURER-KESTNER u. ROSENSTIEHL (*Bull. soc. chim.* [2] **9**, (1868) 43); LUNGE (*Chem. Ind.* **1883**, 128); — auch in den spanischen Kiesen von Rio Tinto; — im Kupferkies von Paris Mountain auf Anglesea und der daraus bereiteten

H_2SO_4, Edm. Thomson (*Ann. Phil.* **18**, 52); — im Kupferkies des Rammelsberges bei Goslar (der bei Verarbeitung auf H_2SO_4 ebenfalls Selenschlamm liefert), Sandorfy u. Otto (*Ann.* **42**, (1842) 345); — im schlackigen Kupferpecherz, Kersten; — in der Kupferblüte von Rheinbreitenbach, nicht in der von anderen Orten, Kersten (*Schw.* **47**, (1826) 294; *Pogg.* **46**, (1839) 265); — im Uranpecherz von Johanngeorgenstadt und Schneeberg, Kersten (*Pogg.* **26**, (1832) 492); — im Bleiglanz von Atwidaberg und Fahlun, Berzelius; — im Molybdänkies von Schlackenwalde, Pleischl; vgl. Guichard (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 147); — in den Tellurerzen, Berzelius, Scholz; — im Tellurwismuth von Spothylvania (7.23 %), Fischer, in geringer Menge auch in dem von anderen Fundorten, Wehrle, Genth u. a.; — im Pseudomalachit von Rheinbreitenbach (nicht in allen Stücken), Bödeker (*Ann.* **94**, (1855) 356; *J. B.* **1855**, 967); — im Mansfelder Kupferschiefer und in Folge davon im Flugstaube der Röstöfen der Mansfelder Entsilberungswerke, Böttger (*Arch. Pharm.* [2] **90**, (1857) 298; *J. B.* **1857**, 122); derselbe enthält etwa 9 % Se, Kemper (*Arch. Pharm.* [2] **101**, (1860) 25; *J. B.* **1860**, 84); — in den Fumarolenprodd. der Vesuveruption vom 3. Juli 1895, Matteusci u. Giustiniani (*Rendic. Accad. Napoli* [3a] **3**, 100; *C.-B.* **1899**, 2, 491); — im Yorkshirekoks, bis 0.015 % Se, Smith (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, (1903) 201; *C.-B.* **1903**, 1, 1069).

Käufliches metallisches Cu (die untersuchten Proben stammten wahrscheinlich aus Chili) enthält häufig Selen. Violette (*Compt. rend.* **70**, (1870) 729; *Ber.* **3**, (1870) 421). — Auf das Vork. im westamerikanischen Rohkupfer haben zuerst Lehmann, Mager u. Johns (*Am. Chem. J.* **7**, (1885) Juli) hingewiesen. Keller (*C.-B.* **1897**, 2, 1092). — Daß Ag oft wenig tauglich zur Herstellung von Legierungen ist, wird durch seinen Gehalt an Se bedingt, welches sich als kristallisiertes Ag_2Se darin findet und wahrscheinlich durch die Scheidung von Ag und Au durch H_2SO_4 eingeführt ist. Debray (*Ber.* **9**, (1876) R. 851); vgl. Rössler (*Z. anal. Chem.* **1877**, 363; *J. B.* **1877**, 1050).

Vorkommen infolge Se-Gehaltes des Ausgangsmateriales im Bleikammerschlamm und in H_2SO_4 vgl. auch d. Bd. S. 500; in HNO_3 d. Bd. S. 298; in HCl, vgl. dort.

III. *Darstellung.* *Uebersicht*: A. *Aus dem Bleikammerschlamm.* 1. Aus Selenschlamm von Gripsholm, S. 707. — 2. Aus Selenschlamm von Luckawitz, S. 708. — 3. Allgemeine Methoden, S. 709. — B. *Aus Gloversäure*, S. 710. — C. *Aus Flugstaub*, S. 711. — D. *Aus Selenmetallen.* 1. Aus Selenblei, S. 711. — 2. Aus Zorgit, S. 712. — 3. Aus Selenmetallen im allgemeinen, S. 712.

A. *Aus dem Bleikammerschlamm.* — Aus den meistenteils Se-haltigen Schwefelerzen gelangt Se als SeO_2 zusammen mit SO_2 in die Bleikammern und setzt sich hier infolge Reduktion von SeO_2 durch SO_2 im Schlamm der Kammern ab. — Ein bei Bereitung von H_2SO_4 in Japan erhaltener Bleikammerabsatz zeigte nach Divers u. Shimose (*Chem. N.* **48**, (1883) 283; *J. B.* **1883**, 1686) folgende Zus.: 10.5 % Se, 1.2 % Te, 6.5 % S, 29.5 % $PbSO_4$, 24.5 % SiO_2 (und andere Substanzen), 27.8 % H_2S, Wasser, organische Substanz und $FeSO_4$. — Vgl. Nachtrag.

1. *Aus Selenschlamm der Gripsholmer Schwefelsäurefabrik* (*Falhuner Schwefelerze*). — Dieser rötliche Bodensatz enthält Se, S, As, Zn, Sn, Pb, Fe, Cu und Hg. — a) Man mengt den Schlamm nach dem Trocknen mit Königswasser zu einem Brei an, den man gelinde erwärmt, und, wenn er hierbei Rettiggeruch entwickelt, mit mehr Königswasser versetzt, fügt nach 48 Stunden — die rote Farbe ist dann in die grünlichgelbe des unreinen S übergegangen und das Se vollständig gelöst — W. hinzu, fällt hierauf Pb durch H_2SO_4, filtriert, wäscht lange aus und leitet durch das dunkelgelbe, mit dem Waschwasser gemischte Filtrat H_2S, welcher ein Gemenge von Selenschwefel und Schwefelverbb. von Cu, Hg, Sn und As fällt, während Fe und Zn gelöst bleiben. Man behandelt den ausgewaschenen und ausgedrückten schmutzig-gelben Nd. mit konz. HNO_3, bis der Rückstand die gelbe Farbe des S angenommen hat, dekantiert die Lsg., verjagt aus ihr durch Abdampfen den größten Teil der überschüssigen Säure, mischt den aus SeO_2, $CuSO_4$, $SnCl_2$, $HgCl_2$ und wenig H_3AsO_4 bestehenden Rückstand mit kleinen Anteilen von KOH, welche Cu, Sn und Hg fällt, dampft die filtrierte alkal. Fl. zur Trockne ab, glüht den Rückstand im Platintiegel, um noch eine Spur Hg zu verjagen, pulvert ihn sodann rasch in einem warmen Mörser, mengt ihn mit der wenigstens gleichen Menge von NH_4Cl und erhitzt das feine Gemenge in einer Glasretorte allmählich, bis NH_4Cl vollständig verflüchtigt ist, oder auch stärker. Durch das entweichende W. und NH_3 wird etwas

Se in die Vorlage übergerissen; aber der größte Teil sublimiert in den oberen Teil der Retorte, oder bleibt bei schwächerem Erhitzen der Salzmasse beigemengt. Man löst diese in W., wäscht das Se auf dem Filter gut aus und destilliert es nach dem Trocknen in einer Glasretorte. BERZELIUS. Um die kleinen Mengen von Se zu erhalten, welche in dem ammoniakalischen Destillat und in der filtrierten Lsg. der Salzmasse enthalten sind, verjagt man aus dem Destillat durch Verdunsten das NH_3, mischt es mit der filtrierten Lsg. und kocht unter mehrmaligem Zusatz von H_2SO_3, welche das Se niederschlägt. War Hg nicht vollständig abgeschieden, so wird es durch H_2SO_3 zusammen mit Se gefällt. War As durch H_2S nicht ganz beseitigt, so sublimiert es mit dem Se beim Erhitzen der Masse mit NH_4Cl. BERZELIUS.

b) *Kaliumcyanid-Methode.* — Der ausgewaschene Schlamm wird mit ziemlich konz. wss. KCN bei 80 bis 100° digeriert, bis eben die rote Farbe des Schlammes in ein reines Grau verwandelt ist. Der Rückstand wird mit sd. W. ausgelaugt, bis HCl keine rötliche Opalisierung des W. mehr verursacht, die Lsg. filtriert und HCl hinzugefügt. Se scheidet sich in kirschroten Flocken ab, indem die frei gemachte Selenocyanwasserstoffsäure sich beinahe augenblicklich in Se und HCN zerlegt. Der zugleich gelöste S bleibt in der Lsg. als HCNS zurück. PETTERSON (*Ber.* 6, (1873) 1466 und 1477). Diese Methode verdient wegen Einfachheit und Billigkeit den Vorzug; man gewinnt auf 2 T. KCN ungefähr 1 T. Se. NILSON (*Ber.* 7, (1874) 1719). — Das so gewonnene Se enthält noch etwas Cu und Fe (in Form von $Cu_2Fe(CN)_6$) und möglicherweise auch Spuren von Hg. — Zur Reinigung wird die salpetersaure Lsg. vorsichtig (damit mit den sauren Dämpfen kein SeO_2 entweicht) zur Trockne eingedampft, und das Anhydrid durch Sublimation in einem Rohr aus schwerschmelzbarem Glase gereinigt. Das Rohr ist in der Mitte zusammengezogen und mit einem Asbestpropfen abgeteilt; in die eine Abteilung wird das Anhydrid gebracht und erwärmt; durch einen Luftstrom werden die Dämpfe in die zweite Abteilung geführt und kondensiert. Eventuell noch vorhandene sehr geringe Mengen von Quecksilberselenit werden entfernt, indem man die wss. Lsg. des Anhydrids mit Na_2CO_3 sättigt, eindunstet, und das Na_2SeO_3 zur Verflüchtigung des Hg glüht. Aus dem Rückstand schlagen H_2SO_3 und HCl chemisch reines Se nieder. NILSON. — Die KCN-Methode wird von SHIMOSE (*Chem. N.* 49, (1884) 26; *J. B.* 1884, 1568) auch zur Trennung von Se und Te empfohlen: Der Bleikammerschlamm scheidet sich beim Stehen in eine gelbe Fl. und ein Sediment. Das Sediment wird mit Soda und konz. wss. KCN in der Wärme digeriert, mit W. verdünnt, fast bis zum Kochen erhitzt, und Se aus der KCN-Lsg. mittels HCl gefällt. Auf diese Weise gelingt die Trennung von Te. — Aus der gelben Fl. werden Se und Te durch H_2S niedergeschlagen und nach der Methode von OPPENHEIM (vgl. unter Reinigung, S. 712) getrennt. — Vgl. auch unter 3, d) S. 710.

2. *Aus Selenschlamm von Luckawitz.* — a) Man löst denselben in heißer KOH, und setzt das Filtrat der Luft bei 22° aus. Es bildet sich $K_2S_2O_3$, und Se fällt nieder (11¼ % des Schlammes betragend). Um den Rest des Se (¼ % betragend) aus der übrigen Fl. zu erhalten, kocht man diese mit einem Stück Schwefel. Eine Spur S bleibt dem Se vielleicht beigemengt. Im Selenschlamme etwa enthaltene Selenmetalle lösen sich nicht in der KOH. BERZELIUS (*Pogg.* 8, (1826) 423). — BRUNNER (*Pogg.* 31, (1834) 19) destilliert den Selenschlamm zuvor in einer Glasretorte, wobei zuerst sauer reagierendes W., dann schmutziggelber, Kohle enthaltender Selenschwefel übergeht, 12 % betragend, und ein schwarzes Pulver zurückbleibt: α) Er trägt den destillierten Selenschwefel, grobgepulvert, in kochende, ziemlich starke KOH bis zu deren Sättigung, verdünnt die Lsg. mit der sechsfachen Wassermenge, filtriert sie, falls sie hierbei S, oder bei längerem Stehen lockere Kohle absetzt, und setzt die Fl. in einer flachen Schale längere Zeit der Luft aus, solange sich graphitähnliche Vegetationen bilden und in Schuppen niederfallen. Da diese Schuppen noch etwas S enthalten könnten, so löst er sie nochmals in KOH und setzt die Lsg. der Luft aus, oder er löst sie in HNO_3, entfernt die überschüssige Säure durch Abdampfen, verdünnt mit

W. und fällt das Se durch Erwärmen mit SO_2. — Nach den graphitähnlichen Schuppen setzt die erwähnte alkal. Fl. noch feuerroten Selenschwefel in Schuppen und Pulver ab (10 bis 12 % Se enthaltend), die durch Auflösen in KOH und Aussetzen an die Luft rein erhalten werden. Auch der später, in mehreren Wochen aus der alk. Fl. niederfallende S enthält noch Se, das auf dieselbe Weise abgeschieden wird. Zuletzt enthält sie nur noch eine Spur von Se, welche durch Sättigung mit HCl, Lösen des erhaltenen Nd. in KOH und Aussetzen an die Luft zu gewinnen ist. — β) Der in der Retorte gebliebene, schwarze, pulvrige Rückstand (aus Quarzsand, Pb, Fe, Kalk, Thonerde, Kohle, S und einer Spur von Se bestehend) wird mit gleichviel Salpeter und der dreifachen Menge an NaCl im Tiegel bis zur Zerstörung der schwarzen Farbe erhitzt und mit W. ausgezogen. Das Filtrat liefert, mit HCl bis zur Verjagung der HNO_3 gekocht, dann mit $(NH_4)_2SO_3$ digeriert, noch Se. — 100 T. Selenschlamm liefern nach α) 6.1 und nach β) 1.2, also zusammen 7.3 T. Se. Das erhaltene Se wird zuletzt destilliert. BRUNNER.

b) Man erhitzt den Selenschlamm in einer tubulierten Retorte unter öfterem Nachgießen von HNO_3, destilliert endlich bis zur Trockne, zieht den Rückstand mit sd. W. aus, und versetzt das abgedampfte Filtrat mit $(NH_4)_2SO_3$, welches die Fällung des Se veranlaßt. Dieses wird erst mit k., dann mit h. W. ausgewaschen, dann getrocknet und durch Dest. in einer Glasretorte völlig gereinigt. SCHOLZ. — Aehnlich ist die Methode von LEWENAU (*Schw.* 47, (1826) 306). Aber bei dieser und der von SCHOLZ können nach BERZELIUS mit dem Se Metalle, wie Hg, niederfallen.

c) Man bringt den getrockneten Selenschlamm in eine Porzellanröhre und leitet, während man mit der Erhitzung nur so allmählich steigt, daß die Masse nicht zum Schmelzen kommt, getrocknetes Cl darüber. Die entstandenen Dämpfe von Chlorselen und Chlorschwefel werden am anderen Ende in W. aufgefangen; diese Fl. wird vom niedergeschlagenen, selenhaltigen S abfiltriert und durch K_2SO_3 gefällt. Nach dieser zuerst von H. ROSE bei der Analyse der Selenerze angewandten Methode erhält man reines Selen. GMELIN.

d) Enthält der Selenschlamm wenig Se und viel S, so erhitzt MAGNUS (*Pogg.* **20**, (1830) 165) ein Gemenge des Schlammes mit der achtfachen Menge Braunstein in einer Glasretorte bis zum Glühen. Der S entweicht als SO_2, das Se sublimiert teils (im Anfange mit etwas S gemengt) als solches, teils als SeO_2; das SO_2 wird durch W. geleitet, in welchem das mit fortgerissene SeO_2 reduziert wird. Das sublimierte Se wird durch nochmalige Sublimation mit Braunstein oder durch Auflösen in KOH und Aussetzen an die Luft oder durch Auflösen in Königswasser und Fällen mit SO_2 von S befreit. MAGNUS.

e) Auch kann man Selenschlamm oder selenhaltigen S mittels des Aspirators verbrennen; während sich der S in SO_2 verwandelt, sublimiert das Se, wenig Schwefel enthaltend. Reinigung durch Auflösen in KOH. BRUNNER.

3. *Allgemeine Methoden.* — a) Bei der von BERZELIUS speziell für Falhuner Selenschlamm angegebenen Methode (1,a) S. 707) ersetzt WÖHLER (*Prakt. Ueb. in d. chem. Anal.*, *Göttingen* **1853**) das Königswasser durch ein Gemisch von H_2SO_4 mit HNO_3 oder $KClO_3$: Man rührt Selenschlamm mit einer Mischung von gleichen Teilen konz. H_2SO_4 und W. zum dünnen Brei an, erhitzt längere Zeit unter allmählichem Zusatz von konz. HNO_3 oder $KClO_3$ bis zum Verschwinden der rötlichen Farbe zum Sieden, verdünnt mit W., filtriert und kocht, um H_2SeO_4 zu H_2SeO_3 zu reduzieren, die Fl. mit $^1/_4$ Vol. rauchender HCl oder der entsprechenden Menge NaCl bis auf den vierten Teil ein. Nach dem Erkalten gießt man sie von etwa abgesetztem K_2SO_4 und NaCl ab, sättigt mit SO_2 und behandelt sie nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Se nötigenfalls nochmals mit HCl in Siedehitze und mit SO_2, um einen etwaigen Rest von Se auszufällen. Das so erhaltene Se befreit man von einem kleinen Gehalt an Fe, Pb und Cu durch Dest., von Hg durch Lösen in Königswasser, Abdampfen bis zur Entfernung der HNO_3, Uebersättigen der Fl. mit Na_2CO_3, Abdampfen und Glühen des Na_2SeO_4 und Reduktion des Se durch Kochen mit HCl und Behandeln mit SO_2. WÖHLER.

b) LIEBE (*Arch. Pharm.* [2] **101**, (1860) 150; *J. B.* **1860**, 84) vereinfacht die Methode von BERZELIUS (1, a, S. 707) in folgender Weise: Man behandelt Selenschlamm mit Königswasser, verjagt dieses nach Schwefelsäurezusatz durch Erhitzen, zieht nach dem Erkalten mit W. aus, dampft das mit Na_2CO_3 neutralisierte Filtrat zur Trockne, röstet den mit gleichem Gewicht NH_4Cl gemischten Rückstand in gelinder Wärme, bis er rotbraun geworden ist, wobei N und NH_4Cl, aber nicht merklich Se entweichen, und zieht mit W. aus, wobei (weiter zu reinigendes) Se ungelöst bleibt. LIEBE.

c) Der gewaschene und getrocknete Selenschlamm wird mit 1 T. Salpeter und $1^1/_2$ T. K_2CO_3 gemengt, und das Gemisch in kleinen Anteilen in einen auf Rotglut erhitzten Tiegel gebracht, wodurch Se zu Selenat oxydiert wird. Durch Kochen der in W. aufgenommenen Masse mit HCl wird H_2SeO_4 zu H_2SeO_3 reduziert und Se aus der Lsg. durch SO_2 in rötlichen Flocken gefällt. WÖHLER (*Ann.* **109**, (1859) 375).

d) Man kocht gut ausgewaschenen selenhaltigen Bleikammerschlamm anhaltend mit konz., wss., neutraler Na_2SO_3-Lsg. bis zur Schwarzfärbung des Schlammes, filtriert in verd. HCl und reinigt das sich ausscheidende Se durch nochmalige gleiche Behandlung. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **94**, (1865) 439; *J. B.* **1865**, 143). — Der Falhuner Schlamm läßt sich hiernach nicht verarbeiten. Beim Kochen mit Na_2SO_3 wirkt das im Schlamm vorhandene $PbSO_4$ auf das gebildete $(NaSe)S_2O_3$ unter B. von PbSe, Na_2SO_4 und H_2SO_4 zerlegend ein. Kocht man nach Angabe BÖTTGER's bis zur Schwarzfärbung des Schlammes, so läßt sich Se in der Lsg. nicht mehr entdecken; kocht man dagegen nur einen Augenblick, so scheidet HCl aus der Lsg. zwar rotes Se ab, dessen Menge sich jedoch, wenn die Erhitzung eine Minute fortgesetzt wird, schnell vermindert und ganz verschwindet. Bei Anwesenheit von $CuSO_4$, $PbSO_4$ u. a. ist diese Methode nicht brauchbar, da diese Substanzen zerlegend einwirken und das Se als CuSe, PbSe usw. zurückhalten. Mit Vorteil wird dagegen die KCN-Methode (vgl. diese, 1, b) S. 708) angewendet. PETTERSON (*Ber.* **6**, (1873) 1466); NILSON (*Ber.* **7**, (1874) 1719).

e) Vgl. den Nachtrag.

B. *Aus Gloversäure.* — Die Gloversäure ist infolge ihres Gehaltes an Se oft blutrot gefärbt (vgl. d. Bd., S. 500). — Verdünnt man dieselbe mit dem dreifachen Vol. W. und läßt sie darnach längere Zeit an einem warmen Orte stehen, so kann das zu Boden gesunkene Se abfiltriert und bei 100° getrocknet und gewogen werden. Dabei ergab sich:

	Dichte	mg Se in 1 l	mg Se in 1 kg
Gloversäure	1.606	28.3	17.6
Kammersäure	1.532	34.3	22.3

KIENLEN (*Bull. soc. chim.* [2] **37**, (1882) 440; *Ber.* **15**, (1882) 1753).

1. Man läßt an einem Kammersystem in der Schwefelsäurefabrikation, das außer den Salpetersäure-Kaskaden einen Gloverturm hat, längere Zeit auf den Gloverturm nur Kammersäure ohne Nitrose laufen und führt die HNO_3 mittels der Kaskaden ein. Man erhält dann eine, von amorphem Se stark rot gefärbte, trübe Gloversäure, welche beim Klären einen roten Schlamm absetzt, den man mit h. W. vollständig auswäscht und bei 100° trocknet. — Die Analyse eines solchen Schlammes, der bei der Verarbeitung spanischer Kiese von Rio Tinto erhalten wurde, ergab: 8.20 % Fe_2O_3 und SiO_2, 12.60 % Se, 0.13 % As_2O_3, 76.23 % $PbSO_4$; total 97.23 %. Metalle wie Cu, Tl usw. wurden bei der Analyse nicht berücksichtigt. — Der Schlamm wird in einer thönernen Retorte mit Vorlage in starker Rotglut bei Luftabschluß erhitzt, wobei das Se in metallischem Zustande in die Vorlagen sublimiert. Das Sublimat wird mit starker NaOH behandelt, um As_2O_3 und SeO_2 zu entfernen, und mit W. ausgewaschen, wobei dann reines Se zurückbleibt, das sich vollständig in konz. H_2SO_4 löst. BORNTRÄGER (*Dingl.* **248**, (1883) 505; *Chem. Ind.* **6**, (1883) 160).

Aus (Kraslitzer) H_2SO_4: Man verdünnt die konz. Säure mit der doppelten Menge W., befreit den roten Nd. durch Dekantieren und Auswaschen von der H_2SO_4 und destilliert daraus nach dem Trocknen das Se ab. — Es entwickelt sich dabei etwas brenzliches Oel; der schwarze Rückstand enthält eine Bleiverbindung neben Kohle. GMELIN. — Der rote Nd. enthält viel $CaSO_4$, von dem er durch wiederholtes Auskochen mit W. zu befreien ist. 100 T. böhmisches Vitriolöl liefern nur 0.005 bis 0.007 T. Selen. JOSS (*Schw.* 69, (1833) 333).

2. Bei der Verwendung der Gloversäure zur Zers. von NaCl in der Sodafabrikation verflüchtigt sich das Se mit der aus den Sulfatöfen entweichenden HCl. In den vordersten Vorlagen (Bonbonnes) setzt sich nach längerer Zeit eine ziegelrote Schlammschicht ab, welche neben thonigen, von der Verkittung herrührenden Substanzen 41 bis 45 % Se enthält. — Um in großem Maßstabe Se aus diesem Schlamm zu gewinnen, rührt man ihn mit W. an und setzt ihn in einem System Woulfscher Flaschen der Wirkung eines Chlorstromes aus: dabei entsteht SeO_2 und etwas H_2SeO_4. Nach dem Verschwinden der roten Farbe wird die nunmehr schwarze Fl. durch einen Filzbeutel gegossen und das Filtrat zur Ueberführung von H_2SeO_4 in H_2SeO_3 mit HCl gekocht, eingeengt und mit $NaHSO_3$ gefällt; schließlich wird das abgeschiedene Se durch Kochen zusammengeballt und geschmolzen. KIENLEN (*Bull. soc. chim.* [2] **37**, (1882) 440; *Ber.* **15**, (1882) 1753).

C. *Aus dem Flugstaub.* — Man schlämmt vom Flugstaube der Mansfelder Hütte die feineren Teile ab, wäscht die schwereren gut mit HCl-haltigem, dann mit reinem W., schmilzt den Rückstand mit K_2CO_3 oder Na_2CO_3, laugt die Schmelze aus und läßt die Lsg. an der Luft stehen, um durch Oxydation das Se auszuscheiden, welches man nach dem Abfiltrieren durch Dest. reinigt. BÖTTGER (*Arch. Pharm.* [2] **90**, 298; *J. B.* **1857**, 122). — BARTLETT (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, 896; *J. B.* **1889**, 341) hat Se aus Schwefelerzen von Leadville (größtenteils Zinkblende) neben anderen seltenen Elementen durch teilweise Destillation ohne vorheriges Rösten gewonnen.

D. *Aus Selenmetallen.* 1. *Aus Selenblei.* — a) Man befreit das gepulverte Erz durch Digestion mit verd. HCl von beigemengtem Kalk- und Eisenspat, mengt es nach dem Waschen und Trocknen innig mit gleichviel geglühtem Weinstein, und glüht es, mit grobem Kohlenpulver bedeckt, mäßig eine Stunde lang im irdenen Tiegel. Man zerreibt die erkaltete Masse schnell in einer warmen Reibschale, bringt das Pulver in ein Filter, übergießt es mit gut ausgekochtem sd. W. und wäscht es so lange, als sich das W. noch färbt; hierbei muß das Filter immer ganz mit W. gefüllt sein, damit das K_2S_3 nicht mit der Luft in Berührung kommt. Wird das rotbraune Filtrat in flachen Schalen der Luft ausgesetzt, so bedeckt es sich mit einer rotschwarzen Kruste von Se, die man öfter zerstört, bis sie sich nicht wieder bildet und bis die Fl. entfärbt ist. Man wäscht das niedergefallene Se auf einem Filter und befreit es durch Dest. von einer kleinen Menge beigemischten Selenmetalls. Die Spur Se, die in der alk. Fl. gelöst bleibt, läßt sich durch Erwärmen mit HCl und SO_2 noch gewinnen. Aus dem auf dem ersten Filter gebliebenen Erzpulver läßt sich noch Ag gewinnen, welches 20 % des Selenbleis beträgt. WÖHLER (*Ann.* **41**, (1842) 122). — Um in S, Bleiglanz oder Schwefelkies Spuren von Se zu finden, schmilzt man sie mit K_2CO_3, und setzt die filtrierte Lsg. der Luft aus, welche das Se niederschlägt. WEHRLE (*Z. Physik.* **3**, 317). — b) Man mengt das gepulverte, durch Digestion mit HCl von den Karbonaten befreite natürliche Selenblei mit gleichviel $NaNO_3$, trägt das Gemenge nach und nach in einen glühenden Tiegel, kocht die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit W. aus, filtriert vom Rückstande, welcher gar kein Se mehr enthält, ab, kocht die Lsg., welche Na_2SeO_4, $NaNO_3$ und $NaNO_2$ enthält, unter Zusatz von HNO_3, welche $NaNO_2$ zerstört, rasch ein, wobei sich Kristalle von wasserfreiem Na_2SeO_4 absetzen. Von diesen gießt man die noch heiße Fl. ab, aus der dann beim Erkalten $NaNO_3$ ausscheidet, kocht die davon abgegossene Fl. wieder ein, worauf wieder Na_2SeO_4 anschießt, läßt die davon abgegossene Fl. wieder erkalten, wobei sich $NaNO_3$ abscheidet u. s. f., bis die Fl. aufgearbeitet ist. Das erhaltene Na_2SeO_4, dem ein wenig Na_2SO_4 beigemengt ist, erhitzt. man mit NH_4Cl gemischt; beim Ausziehen der Masse mit W. hinterbleibt reines Selen MITSCHERLICH.

2. *Aus Zorgit.* — Seit der Auffindung ziemlich bedeutender Lager des selenreicheren Metalls Zorgit in der Republik Argentinien (Plata) hat die Gewinnung von Se aus dem Selenschlamm abgenommen. — Zorgit, eine Verb. von PbSe und Cu_2Se, hat die folgende mittlere Zusammensetzung:

Se	30.80
Cu	15.00
Pb	41.00
Fe	6.00
Ag	1.66
Al_2O_3 und SiO_2	4.50
	98.96

Durch Behandeln des fein gepulverten Erzes mit Königswasser werden Se in SeO_2 und die Metalle in Chloride übergeführt. Man dampft die überschüssige Säure ab, fällt aus der sirupdicken Fl. durch Verdünnen mit W. die Hauptmenge von $PbCl_2$, filtriert und schlägt im Filtrat durch Behandlung mit SO_2 Selen in roten Flocken nieder. Dieses wird nach der Reinigung von beigemengten Chloriden durch Waschen mit HCl und W. in Tiegeln aus Bleierz geschmolzen und in Platten oder Formen gegossen. Es sind Selenplatten von 3 cm Dicke bis zu 12.6 kg Gewicht dargestellt. BILLAUDOT (*Encyclopédie chimique* 5, (1883) 198).

3. *Aus Selenmetallen im allgemeinen.* — Man stellt aus den Selenmetallen wss. H_2SeO_4 dar, sättigt dieselbe mit KOH, mengt den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand mit der gleichen Menge NH_4Cl und sublimiert das Se in einer Retorte. BERZELIUS.

Gewinnung aus Tellurerz vgl. SCHNITZLER (*Dingl.* **211**, (1874) 484 und 492; *J. B.* **1874**, 209).

IV. *Reinigung.* — Das gewöhnliche Se des Handels enthält gewöhnlich S und geringe Mengen Te. — 1. Methode von H. ROSE und von OPPENHEIM vgl. bei Tellur, Bd. III, 2. — 2. DIVERS u. SHIMOSE (*Chem. N.* **51**, (1885) 199) behandeln das Rohselen mit sd. konz. H_2SO_4, wodurch es als SeO_2 in Lsg. geht. Aus der mit W. verd. Lsg. wird Se mit SO_2 gefällt, abfiltriert, sorgfältig mit W. und dann mit A. ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Das so gereinigte Se ist frei von Te und enthält nur Spuren von Schwefel. — 3. Man behandelt das Rohselen mit verd. HNO_3, dampft zur völligen Vertreibung der überschüssigen Säure zur Trockene ein, sublimiert das gebildete SeO_2, löst es wieder in W., fällt die spurenweise gebildete H_2SO_4 mit Barytwasser und schlägt in der filtrierten, mit HCl angesäuerten Lsg. Se durch Behandlung mit SO_2 als braunes Pulver nieder. HUGOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, (1900) 34). — Vgl. bei den einzelnen Darstellungsmethoden.

4. Fast völlig schwefelfrei erhält man Selen auch durch Behandlung des orangeroten Nd., der durch Einw. von H_2Se auf überschüssiges SO_2 entsteht, mit einem Ueberschuß von H_2Se. DIVERS u. SHIMIDZU (*Ber.* **18**, (1885) 1216). — 5. Vgl. den Nachtrag.

V. *Modifikationen des Selens.* A. *Klassifikation.* — Se tritt ebenso wie S in verschiedenen Modifikationen auf. — BERZELIUS (*Ann.* **49**, (1844) 253) unterschied: 1. *Weiches* (d. h. durch Erwärmung vor dem Schmelzen weich werdendes), *nicht kristallinisches* Se; 2. *stahlgraues, kristallinisches* Se (durch Erwärmung und langsames Erkalten zu erhalten); 3. *rotes, amorphes* Se (durch Reduktion von SeO_2-Lsgg. zu erhalten); 4. das durch freiwillige Zers. aus Alkaliseleniden erhaltene Se. Vgl. S. 729. — SCHAFFGOTSCH (*J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 308) fand für das stahlgraue Selen D. = 4.8, und da HITTORF (*Pogg.* **84**, (1851) 214) und MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1856) 301; *J. B.* **1855**, 409) für das schwarze, durch freiwillige Zers. aus Alkaliseleniden erhaltene Se dieselbe Zahl aufstellten, hielt MITSCHERLICH beide Modifikationen für identisch (vgl. unter C) S. 714; ferner bei spez. Gew. des metallischen Se, S. 731). Daraus ergibt sich die Einteilung: 1. *In CS_2 lösliches Se.* a) *Amorphes*; α) *rotes amorphes*, β) *glasiges amorphes.* — b) *Kristallisiertes.* — 2. *In CS_2 unlösliches Se.* — Ansicht von RATHKE vgl. unter C)

S. 714. — Auf Grund der später von NEUMANN (*Pogg.* **126**, (1865) 123) zu 4.4 und RAMMELSBERG (*Ber.* 7, (1874) 669) zu 4.5 gefundenen Werte für das spezif. Gewicht des grauen, metallischen Se gibt RAMMELSBERG folgendes Schema: 1. *Amorphes* Se (D. = 4.3; rot; in CS_2 lösl.); 2. *zwei- und eingliedrig kristallisiertes Se* (D. = 4.46 bis 4.5; rot; in CS_2 lösl.); 3. *körniges, graues, metallisches* Se (D. = 4.5; grau; in CS_2 unlösl.; entsteht aus amorphem Se durch Erwärmen auf 90°); 4. *blättriges, schwarzes* Se (D. = 4.8; fast schwarz; in CS_2 unlösl.; durch freiwillige Zers. von wss. Alkaliseleniden erhalten). Modifikation 1) und 2) gehen bei 90 bis 100° in 3) über; 2), 3) und 4) gehen durch Schmelzen und rasches Abkühlen in 1) über. Vgl. bei spez. Gew. des metallischen Selens, S. 731. — PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 612) greift wieder auf die Einteilung von MITSCHERLICH zurück und hält mit diesem die beiden in CS_2 unlösl. Formen für identisch; demnach bestehen drei Modifikationen: 1. *Amorphes*, in CS_2 lösl. Se; Seα; 2. *monoklines*, in CS_2 lösl. Se; Seβ; 3. *kristallinisches*, in CS_2 unlösl. Se; Seγ. Zu diesen kommt vielleicht noch die Modifikation, welche durch schnelles Abkühlen von geschmolzenem Se gebildet wird. — MUTHMANN (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 353; *J. B.* **1890**, 463) fand außer den bisher bekannten zwei kristallisierten Modifikationen (rotes, monoklines Se und metallisches Se) noch eine dritte, gleichfalls monoklin kristallisierende Form (siehe unten). — Eine *kolloidale* Modifikation des Se ist zuerst von SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 390) beobachtet worden.

Auf Grund einer eingehenden kritischen Sichtung des bisherigen Beobachtungsmaterials und vieler eigener Versuche kommt SAUNDERS (*J. of Phys. Chem.* 4, (1900) 423—513; *C.-B.* **1900**, 2, 807) in Uebereinstimmung mit MITSCHERLICH zu dem Schluß, daß das Selen in *drei* Modifikationen auftritt, denen sich die verschiedenen Varietäten unterordnen lassen: 1. *Flüssiges Selen*; lösl. in CS_2. Dazu gehören das *glasige*, das *amorphe* und das *kolloidale* oder *lösliche* Se. — 2. *Rotes, kristallisiertes Selen*; lösl. in CS_2. Existiert nach MUTHMANN (vgl. oben) in zwei Varietäten, welche beide monoklin kristallisieren, aber verschiedenen Habitus der Kristalle zeigen. — 3. *Graues, kristallinisches oder metallisches Selen;* unlösl. in CS_2.

Die *kristallisierten* Modifikationen des Se charakterisiert MUTHMANN (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 353) auf Grund der Entdeckung einer zweiten monoklinen Modifikation folgendermaßen: 1. *Erste monokline Selenmodifikation*, a : b : c = 1.63495 : 1 : 1.6095, β = 75°58′; entsteht aus heißgesättigten Lsgg. in CS_2; sie bildet Mischkristalle mit Schwefel, die bis zu 33 % S enthalten. 2. *Zweite monokline Selenmodifikation*, a : b : c = 1.5916 : 1 : 1.1352, β = 86°56′; entsteht beim Verdunsten kaltgesättigter Lsgg. in CS_2; bildet keine Mischkristalle mit S. 3. *Metallisches Selen, hexagonal-rhomboedrisch*, isomorph mit Te. — Beziehungen zu den Modifikationen des S vgl. S. 714; ferner bei Verbb. von Se und S.

Ueber die verschiedenen Modifikationen bezüglich des elektrischen Leitungsvermögens des metallischen Se vgl. S. 733; „*harte*" und „*weiche*" Modifikation von RUHMER vgl. bei Selenzellen, S. 740; BERTHELOT's *elektropositives* und *elektronegatives* Se vgl. unter C) S. 714; ferner S. 720, unter d).

B. *Allgemeine vergleichende und unterscheidende Eigenschaften der drei Selenmodifikationen nach* SAUNDERS. — 1. *Flüssiges* Se hat bei Tempp. über 220° die Eigenschaften einer gewöhnlichen Fl. Beim Abkühlen wird es mehr und mehr viskos, bleibt bis unterhalb 60° weich und wird bei 50 bis 40° hart und bröckelig. In dieser Form ist es als *glasiges* Se bekannt (kfl. Se des Handels) und zeigt dann muschelartigen Bruch und rotdurchleuchtende Splitter. — Es gibt einen roten Strich und ein Pulver, welches zuerst grau ist, aber bei sehr feinem Verreiben rot wird und dann nicht mehr von dem roten Pulver des amorphen Se zu unterscheiden ist. Vgl. S. 716. — *Amorphes* Se ist der Zustand, in welchem sich Se aus Lsgg. von H_2SeO_3 bei der Reduktion abscheidet; es bildet in trockenem Zustande ein äußerst feines Pulver ohne Spur einer kristallinischen Eigenschaft. Beim Erwärmen auf 40 bis 50° wird es weich und ballt sich zu einer

weichen Masse zusammen, welche beim Abkühlen wieder hart und bröckelig wird und den Bruch der glasigen Form annimmt. Amorphes Se zeigt mit Ausnahme einer geringeren Molekularaggregation alle Eigenschaften des glasigen Se. Vgl. S. 719. — Flüssiges Se, sowohl das amorphe wie das glasige, ist in CS_2 löslich. — Das *kolloidale* Se unterscheidet sich nach SAUNDERS von dem amorphen, welches sich bei längerem Stehen aus den zuerst klaren roten, kolloidalen Lsgg. allmählich absetzt, gleichfalls nur durch eine geringere Molekularaggregation. Vgl. S. 724, unter b).

2. *Rotes, kristallisiertes* Se setzt sich bei langsamem Verdunsten der Lsgg. von Se in CS_2 in monoklinen Kristallen ab; bildet sich auch aus einer der Formen des *flüssigen* Se (vgl. unter 1) bei genügend langer Berührung mit CS_2 oder verschiedenen anderen Lösungsmitteln. Hat wahrscheinlich zwei Kristallformen desselben Systems (vgl. MUTHMANN, S. 713), beide l. in CS_2, welche sich durch verschiedene Beständigkeit voneinander unterscheiden. Vgl. S. 725.

3. *Graues, kristallinisches oder metallisches* Se entsteht durch Erwärmen einer der vorhergehenden Formen. — Ist die stabilste Form des Se bei allen Tempp. bis zum Schmelzpunkt (217°). Die anderen beiden Formen sind unbeständig; die rote, kristallisierte repräsentiert einen Zwischenzustand zwischen dem flüssigen und metallischen Se. — Es ist bisher nicht möglich gewesen, eine Rückverwandlung des metallischen Se in eine andere Form unterhalb 217° vorzunehmen. SAUNDERS. Vgl. S. 717 und 727.

C. *Beziehungen der Modifikationen des Selens zu denen des Schwefels; Isomorphie von S und Se.* — BERZELIUS verglich das rote Se mit dem monoklinen, das schwarze mit dem rhombischen S und betrachtete außerdem noch das nach dem Erkalten zäh gebliebene Se als eine besondere, dem zähen S entsprechende Modifikation (vgl. unter V, A) S. 712). — BERTHELOT glaubt wegen des Verhaltens zu CS_2 und weil bei der Elektrolyse aus wss. H_2Se am +Pol in CS_2 lösliches, aus wss. H_2SeO_3 am —Pol unlösliches Se ausgeschieden wird, daß das rote lösliche Se dem rhombischen S, das unlösliche schwarze dem amorphen S entspreche. — MITSCHERLICH rechnet das amorphe und das kristallinische rote Selen zu einer Modifikation und vergleicht sie dem rhombischen, das schwarze Selen dem monoklinen Schwefel. — RATHKE betrachtet das schwarze Se als dem rhombischen S, das amorphe rote als dem amorphen, in CS_2 unlöslichen S und das rote, aus CS_2 kristallisierte Se als dem monoklinen S analog, da sie ihrem Entstehen und ihrem spezifischen Gewichte nach Aehnlichkeiten mit denselben zeigen. Das kristallisierte rote Se betrachtet er seines abweichenden spez. Gew. wegen als eine besondere Modifikation.

RAMMELSBERG (*Ber.* 7, (1874) 669) suchte durch Umrechnung und Umstellung eine Isomorphie des monoklinen Schwefels (MUTHMANN's II. Modifikation; vgl. d. Bd. S. 337 und 343) und der ersten monoklinen Selenmodifikation (vgl. S. 713 u. 725) zu beweisen: Macht man diejenige Zone, die in der Stellung, welche MITSCHERLICH den Kristallen gab, Horizontalzone ist, zur Diagonalzone einer hinteren schiefen Endfläche und die basische Endfläche zu einer entsprechenden vorderen, so erhält man a : b : c = 0.99 : 1 : 1.27 und den Achsenwinkel = 89°15'. Nach MITSCHERLICH's Bestimmungen sind diese Werte beim monoklinen Schwefel ungefähr = 0.99 : 1 : 1.00 und 84°14' (vgl. d. Bd. S. 343). Die Achsen a sind bei beiden Elementen so nahe gleich, daß das vertikale rhombische Prisma beider nur um 2' differiert, während die Achsen c gleich 4 : 5 erhalten bleiben. Eine Bestätigung der hieraus abgeleiteten Isomorphie zwischen S und Se sieht RAMMELSBERG in den isomorphen Mischungen beider Elemente (vgl. diese, unter Verbb. von Se mit S). — Nach BETTENDORF und VOM RATH (*Pogg.* **139**, (1870) 329) dagegen sind die Formen des Se und des S sowohl von einander, als auch von den monoklinen Kristallen ihrer Verbb. verschieden. — Dies wird bestätigt von MUTHMANN (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 357), nach welchem S und Se nicht als isomorph bezeichnet werden dürfen. MUTHMANN hat bei Selenkristallen, die unter den verschiedensten Kristallisationsbedingungen erhalten wurden, niemals Individuen beobachtet, welche der von RAMMELSBERG (*Handbuch der kryst.-phys. Chem.*, 2. Aufl., 66) gegebenen Abbildung entsprochen hätten; vor allem hat RAMMELSBERG einen sehr wichtigen Faktor, nämlich den Habitus der Kristalle vollkommen außer acht gelassen. — Möglicherweise entspricht der ersten monoklinen Selen-

modifikation (vgl. S. 713 und 725) die vierte Schwefelmodifikation (vgl. d. Bd. S. 337 u. 348). — Der zweiten monoklinen Selenmodifikation (vgl. S. 713 und 726) entspricht keine Schwefelmodifikation. Wenn man nur die Achsenverhältnisse betrachtet, könnte man eine Isomorphie dieser beiden Modifikationen annehmen. Denn wenn man die für die Kristalle der zweiten monoklinen Selenmodifikation gefundenen Achsenlängen mit $^2/_3$ multipliziert, so erhält man sehr ähnliche Achsenverhältnisse:

Schwefel a : b : c = 1.06094 : 1 : 0.70944; β = 88°13'
Selen a : b : c = 1.0611 : 1 : 0.7568; β = 86°56'

Derartige morphotropische Beziehungen finden sich mehrfach bei S und Se; so ist der Winkel {100} : {$\bar{1}$10} bei der ersten monoklinen Selenmodifikation (57°46') nahezu gleich dem entsprechenden bei der zweiten Modifikation dieses Elementes (57°59'); der Klinodomenwinkel {010} : {0$\bar{1}$1} bei der zweiten Schwefelmodifikation (89°42') stimmt ziemlich überein mit dem Pyramidenwinkel {111} : {1$\bar{1}$1} bei der ersten monoklinen Selenmodifikation (89°54') usw. Daraus darf aber nicht auf Isomorphie der betreffenden Körper geschlossen werden, da vor allem eine gewisse Uebereinstimmung in bezug auf den Habitus oder doch wenigstens auf die auftretenden Formen vollkommen fehlt. — Dem metallischen Selen (vgl. S. 714 und S. 727) entspricht wahrscheinlich der schwarze Schwefel (vgl. d. Bd., S. 359). — Mit steigendem Atomgewicht nimmt in der Reihe S, Se, Te das Bestreben, in der metallischen Modifikation zu kristallisieren, zu. Von Te ist nur diese bekannt; bei Se entsteht sie unter günstigen Bedingungen bei gewöhnlicher Temp., immer oberhalb 130° (vgl. S. 727); und bei S ist sie nur äußerst schwierig bei sehr hohen Tempp. zu erhalten (schwarzer Schwefel; vgl. d. Bd. S. 359). Muthmann.

Petersen (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 615) vergleicht Se mit S auf Grundlage der Energie und Volumverhältnisse. Danach entspricht das in CS_2 unl. kristallinische Se dem rhombischen S; das monokline Se dem monoklinen S; das amorphe rote Se dem amorphen unl. S; und vielleicht (wie schon Berzelius hervorgehoben, vgl. S. 714 unter C) das glasige, schwarze Se dem plastischen S. Dieser Zusammenstellung, die früher, auf die spez. Gewichts-Bestimmungen gestützt, von Rathke aufgestellt ist (vgl. S. 714 unter C) schließen sich teilweise die Darstellungsmethoden, nicht aber die Löslichkeitsverhältnisse an. Petersen. — Vgl. auch bei Verbb. von Se mit S.

VI. *Spezielle Bildungsweisen und physikalische Eigenschaften der einzelnen Modifikationen.* —

Uebersicht: A. *Flüssiges Selen, Seα.* AI. *Glasiges Selen.* 1. Bildung, S. 715. — 2. Eigenschaften, S. 716. — AII. *Amorphes Selen.* 1. Bildung und Darstellung, S. 719. — 2. Physikalische Eigenschaften, S. 719. — AIII. *Kolloidales Selen*, S. 721.

B. *Rotes, kristallisiertes, monoklines Selen; Seβ.* 1. Bildung und Darstellung, S. 725. — 2. Eigenschaften, S. 725.

C. *Graues, kristallinisches oder metallisches Selen; in CS_2 unlösliches Selen*; *Seγ.* 1. Bildung und Darstellung, S. 727. — 2. Eigenschaften, S. 729.

A. Flüssiges Selen; Seα. AI. Glasiges Selen. 1. *Bildung.* — Bildet sich stets beim Abkühlen von geschmolzenem Se; nur bei sehr langsamen Erkalten kann die stabilere metallische Form (vgl. diese, S. 728 unter α) erhalten werden. Saunders. Vgl. S. 713 unter B, 1).

Aeltere Angaben über Bildung von AI *beim Erkalten von geschmolzenem Se*: Glasiges, amorphes Se entsteht bei nicht zu langsamem Erkalten des geschmolzenen Selens. Berzelius; Hittorf. — Geschmolzenes Selen bleibt weit unterhalb des Schmelzpunktes flüssig und zeigt vollkommen gleichmäßige Abkühlung ohne Stillstand oder Verzögerung, bis es bei etwa 50° zur amorphen Masse erstarrt. Hittorf. — Es kühlt sich gleichmäßig ab bis 116.8°, dann langsamer bis 112.6° und erwärmt sich darauf wieder auf 121.3°, ohne jedoch seinen glasigen Zustand zu ändern. Regnault. — Durch Schmelzen und nicht allzu langsames Erkalten wird eine Form erhalten, die aus einer Mischung von l. und unl. Se in wechselnden Verhältnissen besteht, die dem gewöhnlichen Selen des Handels am nächsten kommt. — Auch

die durch Schmelzen und schnelles Erkalten, z. B. Ausgießen in W., erhaltene schwarze, amorphe, glasglänzende, in dünnen Splittern rot durchscheinende Substanz enthält wechselnde, nicht unbeträchtliche Mengen von unl. Se. Die Reaktionswärme zeigt, daß die hierin enthaltene l. Form nicht mit der gewöhnlichen l. Form identisch sein kann. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 612).

Ueber B. durch Erhitzen von Se in verschiedenen Flüssigkeiten nach SAUNDERS vgl. unter d) S. 717. — PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 612) weist darauf hin, daß es unmöglich ist, glasiges Se in vollkommen reinem Zustande zu erhalten.

2. *Eigenschaften.* a) *Aussehen.* — Das glasige, geschmolzene Se ist spröde, nicht hart, leicht zu ritzen und zu pulvern, von metallglänzender, rotbrauner Oberfläche und muscheligem, dunkel bleigrauem, glänzendem Bruch; es gibt beim Zerreiben ein dunkelrotes Pulver, welches da, wo es unter dem Pistill zusammenballt und Politur annimmt, grau und metallglänzend wird; in dünnen Lagen mit rubinroter Farbe durchscheinend. BERZELIUS. — Schwarze, in dünnen Schichten rubinrot durchscheinende Masse mit glänzender Oberfläche, mit glasglänzendem, durchaus nicht metallglänzendem Bruche, in Pulverform grau, nur auf Papier einen roten Strich gebend. REGNAULT. [Das von REGNAULT untersuchte Se enthielt 2.25 % Te.] — Schwarze, siegellackartige Glasmasse. RUHMER (*Das Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik, Berlin* **1902**, S. 5). — Vgl. SAUNDERS, S. 713 unter B, 1).

b) *Spezifisches Gewicht.* — D. = 4.3 bis 4.32, BERZELIUS; 4.276 bis 4.286, im Mittel 4.281 bei 20°, SCHAFFGOTSCH; 4.29 bis 4.36 (also ebenso wie für das amorphe Se (vgl. S. 720) nahezu 4.3) RAMMELSBERG (*Ber.* 7, (1874) 669; *Pogg.* **152**, (1874) 151); als sichersten Mittelwert nimmt PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 612): 4.29, SAUNDERS (*J. of Phys. Chem.* **4**, (1900) 423): 4.28 an.

Atomvolumen. — Vgl. unter VIII, S. 743.

c) *Verhalten beim Erwärmen und Abkühlen*; *Schmelz- und Erstarrungspunkt.* — Die Temp., bei der glasiges Se anfängt, weich zu werden, liegt zwischen 40 und 50°, BETTENDORF u. WÜLLNER (*Pogg.* **133**, (1868) 309); bei 60°, HITTORF; bei 50°, SAUNDERS. — Beim Erwärmen auf 125 bis 130° wird es zunächst halbflüssig; geschmolzenes Se erstarrt vollständig erst unterhalb 50°. HITTORF. — Zeigt keinen bestimmten Schmelz- und Erstarrungspunkt, da es allmählich erweicht und erhärtet; wahrscheinlich liegt dieser Punkt bei 200°, da Se bei dieser Temp. aufhört, an der Thermometerkugel zu haften. Bei 250° ist es vollständig geschmolzen, bei 150° völlig fest. SACC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, 120). — Nach BERZELIUS wird glasiges Se in der Wärme weich, bei 100° halbflüssig, bei wenig höherer Temp. vollständig flüssig, bleibt beim Erkalten lange weich, läßt sich wie Siegellack bearbeiten und dann in lange, elastische, durchsichtige Fäden ausziehen. — Die von BERZELIUS beobachtete Dünnflüssigkeit bei ca. 100° beruht wahrscheinlich auf Umwandlung in die metallische Form, wobei soviel Wärme freigemacht wird (vgl. S. 728), daß die Masse für einige Minuten dünnflüssig geworden sein mag. SAUNDERS. — Schmilzt bei etwa 100°. RUHMER. — Bei sehr schnellem Erhitzen kann man die Temp. bis 220° steigern, ohne eine Umwandlung in die dichtere, metallische Form [vgl. unter d) S. 717] herbeizuführen. Bei dieser Temp. ist Se deutlich flüssig, obgleich noch viskos; unterhalb etwa 250° erreicht es nicht den Zustand völliger Dünnflüssigkeit. Im Gegensatz zu der Annahme, daß, während die graue, metallische Modifikation bei 217° (vgl. S. 731) schmilzt, die glasige Form nur bei 240 bis 250° flüssig wird (SACC, oben), ist nach SAUNDERS die bei 217° erhaltene Fl. in allen Fällen die gleiche und besitzt bei dieser Temp. eine beträchtliche Viskosität. Beim

Abkühlen von geschmolzenem Se wird stets die glasige Form erhalten; nur bei sehr langsamem Erkalten kann die stabilere metallische Form (vgl. S. 728 unter α) gebildet werden. SAUNDERS. Vgl. DRAPER u. MOSS (*Chem. N.* **33**, (1876) 1; *J. B.* **1876**, 180).

d) *Uebergang des glasigen Se in metallisches Se und umgekehrt.* — Ueber B. des metallischen Se durch Erhitzen des glasigen Se vgl. S. 727 u. 728; daselbst s. auch Umwandlungswärme. — Ueber die Frage, ob diese Umwandlung des glasigen in metallisches Se eine reversible oder irreversible ist, liegen folgende Angaben vor: LEHMANN (*Compt. rend.* **129**, (1899) 282) beobachtete unter dem Mikroskop, daß Se beim Schmelzen zunächst in eine hellrote, durchleuchtende Fl. übergeht, welche bei weiterem Erwärmen dunkel wird und hier und dort schwarze Punkte absetzt. Diese wachsen und nehmen das Ansehen von sphärolithischen Aggregationen der unl. grauen Modifikation an. Erhitzt man noch weiter, so schmilzt die Masse wieder zu einer dunklen, fast undurchsichtigen Fl. Beim langsamen Abkühlen erscheinen zunächst sphärolithische Kristalle der grauen Modifikation, dann wird die Farbe der Fl. weniger intensiv, und man erhält schließlich wieder die ursprüngliche hellrote Fl. Beim raschen Abkühlen erscheinen die Kristalle der grauen Modifikation nicht, aber die Fl. geht allmählich von dunkelrot in hellrot über. Auch beim raschen Erwärmen vermögen für einen Augenblick schwarze Kristalle zu erscheinen, die rasch wieder verschwinden, aber bisweilen ist der Uebergang von der roten in die dunkler gefärbte Fl. ein direkter. Die wachsende Absorption des Lichtes beim Erwärmen und der umgekehrte Vorgang beim Abkühlen weisen auf eine chemische Veränderung der Fl. hin, so daß diese bei höheren Tempp. teilweise als eine Lsg. der grauen Modifikation zu betrachten ist. — Bei späterer Wiederholung dieser Versuche konnte LEHMANN dieses „*Rückgängigwerden der Entglasung*" nicht wieder beobachten. — Nach TAMMANN (*Wied. Ann.* **62**, (1897) 280) läßt diese Beobachtung LEHMANN's auf die Existenz von zwei Schmelzpunkten des Se schließen. — Nach LE CHATELIER (*Compt. rend.* **129**, (1899) 282) ist Se in kristallinischem Zustande nur beständig oberhalb 60° und unterhalb 214°; außerhalb dieser Grenzen ist allein die amorphe (glasige, flüssige) Modifikation beständig. — SAUNDERS (*J. of. Phys. Chem.* **4**, (1900) 433) konnte bei Wiederholung des Versuches von LEHMANN die von diesem gemachte Beobachtung nicht bestätigen.

Beim Erhitzen in Fll., in denen Se etwas löslich (Chinolin, Anilin u. a.) oder unlöslich ist (z. B. Paraffin), entstehen nur zwei Modifikationen: die glasige und die metallische (vgl. S. 721 unter e); und zwar ist die metallische Form bis ca. 22° beständig, während die glasige Form, je nach der Natur der angewandten Fl., bei 60 bis 80° entsteht. In W. verhält sich das glasige Se ebenso wie in anderen Fll., welche es nicht lösen. Das glasige Se ist für sich bei gewöhnlicher Temp. unbegrenzte Zeit beständig (Bestätigung der Angaben von HITTORF, MITSCHERLICH, DRAPER u. MOSS u. a.); wenn es aber einmal in die metallische Modifikation übergegangen ist, so zeigt es bei gewöhnlicher Temp. oder, wenn es in einem Bade auf 40, 50, 60° oder darüber (aber unter 220°) erhitzt wird, keine Tendenz, in eine andere Form überzugehen.

e) *Ausdehnungskoeffizient.* — Die Verlängerung der Längeneinheit beim Erwärmen von 0 bis 100° berechnet sich aus dem mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten bei 40° = 0.00003680 und dem mittleren Zuwachs desselben bei Temperaturerhöhung um 1° = 11.15×10^{-7} zu 0.003792. FIZEAU (*Compt. rend.* **68**, (1869) 1125; *Pogg.* **138**, (1869) 26). Vgl. SPRING (bei metallischem Se, S. 731).

f) *Spezifische Wärme.* — REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [2] **73**, (1840) 51) gibt für Se (frei von S) ohne genauere Bezeichnung der Modifikation bei Tempp. von 98 bis 112° folgende Zahlen: 0.08349, 0.08396, 0.08368; im Mittel

0.08371. — Später (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1856) 281) findet REGNAULT für die glasige Modifikation und Tempp. zwischen +87 und —19°: 0.1036, 0.1026; im Mittel 0.1031; für Tempp. zwischen —27 und +8°: 0.07461, zwischen —20 und +7°: 0.07476, im Mittel 0.07468. Bemerkenswerterweise entspricht der großen Wärmeentw. bei der Umwandlung der glasigen in die metallische Modifikation (vgl. S. 728) keine Aenderung der Wärmekapazität. REGNAULT. — BETTENDORF u. WÜLLNER (*Pogg.* **133**, (1868) 293) finden für durch Eintropfen von geschmolzenem Se in kaltes W. erhaltenes glasiges Se und Tempp. zwischen +38 und +20°: 0.0952, 0.0958, 0.0950, im Mittel 0.0953; zwischen +53 und +22°: 0.1104; zwischen +62 und +20°: 0.1147. Diese Abweichungen lassen sich bis zu einem gewissen Grade durch teilweise Umwandlung des glasigen in metallisches Se erklären. SAUNDERS.

g) *Wärmeleitungsvermögen.* — Schlechter Wärmeleiter. BERZELIUS. — Nach SCHULTZ-SELLACK (*Pogg.* **139**, (1870) 182) beträgt für eine 0.4 bzw. 3.0 mm dicke Selenplatte der Prozentsatz der durchgegangenen Wärme: von Lampenlicht bei 100° 50 bzw. 16 %; von einer leuchtenden Gasflamme 36 bzw. 5 %.

h) *Elektrische Eigenschaften.* — Eine Stange von glasigem Se wird beim Reiben negativ elektrisch, aber weniger stark als Schwefel. SEEBECK (*Pogg.* **6**, (1826) 155). Bestätigt von RIESS (*Pogg.* **64**, (1845) 50); DRAPER u. MOSS (*Chem. N.* **33**, (1876) 1; *J. B.* **1876**, 180). — BERZELIUS berichtet diese Eigenschaft als eine Beobachtung von BONSDORFF, die er selbst nicht hat bestätigen können. — Wird beim Reiben negativ, nach der Bestrahlung mit Radiumstrahlen dagegen positiv elektrisch. HESEHUS u. GEORGIEWSKI (*J. russ. phys. Ges.* **37**, (1905) 29; *C.-B.* **1905**, 1, 1356). — Wenn man geschmolzenes Se auf eine kalte Steinplatte ausgießt, so zeigt das auf diese Weise frisch hergestellte glasige Se sehr deutliche Elektrisierung. SAUNDERS.

Leitet die Elektrizität nicht. BERZELIUS. — Leitet den elektrischen Strom sehr schlecht; ist fast als Isolator zu betrachten. Ein kleines Stückchen besitzt bereits einen Widerstand von mehreren tausend Millionen Ohm. RUHMER (*Das Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik, Berlin* **1902**, S. 5). — Dieses schlechte Leitungsvermögen bessert sich bedeutend, wenn man das schwarze glasige Se in die schiefergraue, metallische, kristallinische Modifikation überführt (vgl. S. 727). — Wird glasiges Se, welches durch rasches Abkühlen des geschmolzenen metallischen Se erhalten worden ist, rasch erhitzt, so beginnt es zwischen 165 und 175° den elektrischen Strom zu leiten. Der Leitungswiderstand vermindert sich beim Erhitzen weit über 360° fortwährend. DRAPER u. MOSS (*Chem. N.* **33**, (1876) 1; *J. B.* **1876**, 180). Vgl. S. 732 unter VII.

i) *Kapillaritätskonstante.* — a = 7.180 mg für 2r = 1 mm. QUINCKE (*Pogg.* **135**, (1868) 629).

k) *Löslichkeit.* α) *In Schwefelkohlenstoff.* — Nach MITSCHERLICH überzieht sich glasiges Se, welches durch Einfließenlassen des geschmolzenen Se in k. W. dargestellt wurde, in CS_2 mit roten Kristallen; folglich ist es darin ll. — Nach DRAPER u. MOSS (*Chem. N.* **33**, (1876) 1; *J. B.* **1876**, 180) nur spurenweise, nach SCHÜTZENBERGER (*Chemie générale* **1**, (1884) 483) beinahe unl. in CS_2. — Einwirkung von Licht erhöht die Löslichkeit in CS_2. SAUNDERS.

β) *In verschiedenen organischen Lösungsmitteln.* — Ll. in *Chlorschwefel.* Dabei findet B. von Chlorselen statt und kristallisiert S aus. — In *Chlorselen* reichlich, in *Aethylselenid* wenig l. (vgl. S. 732); scheidet sich aus der Lsg. in Se_2Cl_2, auch wenn nicht erwärmt wurde, als schwarzes (metallisches) Se wieder ab (vgl. S. 732 unter h); ferner lösl. in *Selenkohlenstoff*, *Chlorkohlenstoff* (mit Spuren von CSe_2 gemischt) und *Aethylsulfid.* RATHKE (*Habilitationsschrift Halle; Ann.* **152**, (1869) 181;

Z. Chem. **1869**, 720); *J. prakt. Chem.* **108**, (1869) 235 und 321; *J. B.* **1869**, 209). — Die Löslichkeit des im Handel erhältlichen glasigen Se in *Methylenjodid* beträgt bei 12° 1.3 %; aus der dunkelbraunroten Fl. kristallisiert Se monoklin. Retgers (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 343; *C.-B.* **1893**, 1, 924).

γ) *In Ammoniak.* — Beim Erhitzen mit fl. NH_3 in genügend widerstandsfähigen Gläsern auf 25° löst sich Se (ebenso wie S und P) zu einer gefärbten Fl., die den elektrischen Strom leitet und beim Abkühlen keine festen Stoffe ausscheidet. Franklin und Kraus (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 820; *C.-B.* **1899**, 1, 330). — Zwischen —30 und +10° unl. in fl. NH_3; die Beobachtungen von Franklin u. Kraus sind der Anwendung von unreinem Se und nicht vollständig trockenem NH_3 zuzuschreiben. Hugot (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, (1900) 5; *C.-B.* **1900**, 2, 835).

δ) *In H_2SO_4.* — Vgl. unter XI, S. 747. — Vgl. auch allgemeine physikalische Eigenschaften des Selens, S. 742 ff.

A II. Amorphes Selen. 1. *Bildung und Darstellung.* — Entsteht im allgemeinen, wenn Se plötzlich in Freiheit gesetzt wird, sei es durch Zers. einer seiner Verbb. oder durch Fällung aus dem gelösten (vgl. dagegen bei B. von rotem, kristallisiertem Se, S. 725) oder dampfförmigem Zustande, Saunders (*J. of Phys. Chem.* **4**, (1900) 461); vgl. auch Ostwald (*Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 294). — Wird erhalten: a) Bei der gewöhnlichen Reinigungsmethode des Se durch Lösen in KCN und Fällung mit HCl. Rose; Oppenheim (*J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 279). — b) Bei Reduktion von wss. H_2SeO_3 durch SO_2 (vgl. S. 763), Zn, Fe, Berzelius; durch $SnCl_2$, Hittorf; H_3PO_3, H. Rose; $FeCl_2$, $CrCl_2$, H und andere Reduktionsmittel in der Kälte. Saunders; auch durch Einw. von Glucose auf wss. H_2SeO_3 und H_2SeO_4 (vgl. bei diesen), und von einigen anderen organischen reduzierenden Mitteln (wie Lävulose, Formaldehyd, Paraldehyd u. a.) auf wss. H_2SeO_3, vgl. S. 764). Oechsner de Coninck u. Chauvenet (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1234; *Bull. Acad. Belg.* **1906**, 51; *C.-B.* **1906**, 1, 317 und 1220). — Se wird durch Hydrazinsulfat aus schwach saurer und aus ammoniakalischer Lsg., durch Hydroxylaminchlorhydrat beim Kochen aus starker HCl-Lsg. gefällt. Jannasch u. Müller (*Ber.* **31**, (1898) 2377). — c) Durch Fällung einer Lsg. von Se in konz. H_2SO_4 durch Wasser. Magnus; Hittorf. — d) Bei Zers. der selendithionigsauren Salze durch Säuren und des Chlorselens durch Wasser, Rathke; des Bromselens durch Alkohol. Schneider (*Pogg.* **128**, (1866) 327). — e) Bei langsamer Zers. von wss. H_2Se durch Oxydation an der Luft, Hittorf; durch Oxydation mit $FeCl_3$, H_2O_2, SeO_2, Fabre (*Compt. rend.* **103**, (1886) 131; *J. B.* **1886**, 227); bei der Elektrolyse von wss. H_2Se, Berthelot (vgl. S. 720 u. 750). — f) Bei Zers. von Se-Verbb. wie K_2Se, Uelsmann (*Pogg.* **116**, (1860) 122). — g) Wird durch den elektrischen Strom aus saurer und alkal. Lsg. an der Anode abgeschieden. Schucht (*Chem. Ztg.* **1880**, 292; *Berg- u. Hüttenm. Ztg.* **39**, (1880) 121; *J. B.* **1880**, 174; *Z. anal. Chem.* **1883**, 485; *J. B.* **1883**, 1514). — Durch Elektrolyse von wss. H_2SeO_3 oder beim Durchleiten eines Stromes durch eine Selenzelle (vgl. S. 741), wobei sich amorphes Se an der Anode ausscheidet. Bidwell (*Chem. N.* **51**, (1885) 261 und 310). — h) Durch Sublimation des Elementes selbst, wobei sich die amorphe Modifikation in den kälteren Teilen der Röhre kondensiert; auf diesem Wege können auch Kristalle der grauen Modifikation (vgl. S. 729) erhalten werden. Bornträger (*Dingl.* **242**, (1881) 55; *J. B.* **1881**, 172). Vgl. bei metallischem Se, S. 729; ferner Muthmann, daselbst.

2. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Allgemeines.* — Unterscheidet sich von glasigem Se nur durch geringere Molekularaggregation. — Die

amorphe und glasige Modifikation zeigen im Vergleich zu den anderen Formen größere Reaktionsfähigkeit. Dies ist wichtig bei der Reinigung des Se nach der Cyanidmethode, da Se beim Erhitzen in wss. KCN in die metallische Form übergeht und dann zur völligen Lsg. langes Kochen erfordert, während beim Eintragen der amorphen oder gepulverten glasigen Modifikation in die kalte Lsg. von KCN die Rk. in kurzer Zeit beendet ist. SCHJELLERUP (*Ann.* **109**, (1859) 125); SAUNDERS. Vgl. S. 713.

b) *Aussehen*; *Verhalten beim Erwärmen.* — Aus sehr verdünnter wss. H_2SeO_3 in der Kälte reduziertes Se bildet ein goldgelbes Häutchen, in minder verteiltem Zustande aus konzentrierterer Lsg. gefälltes ein scharlachrotes Pulver, welches sich beim Erwärmen der Fl. zu einem erst dunkelroten, dann rotschwarzen Pulver vereinigt. BERZELIUS. — Beim Schütteln geht das amorphe Se zunächst nicht in ein Pulver über, sondern bricht in unregelmäßigen Linien. Getrocknet bildet es ein äußerst feines Pulver, das an allen Körpern, mit denen es in Berührung kommt (Hände, Filtrierpapier) haften bleibt. — Beim allmählichen Erwärmen beginnt das Pulver adhaesiv zu werden und ballt sich zusammen; bei etwa 50° bildet es eine weiche, klebrige Masse und färbt sich gleichzeitig dunkel. Nach dem Abkühlen zeigt die Masse die Zerbrechlichkeit, nach dem Zusammenpressen den Bruch der glasigen Modifikation. Das Zusammenballen beim Erwärmen ist eine charakteristische Eigenschaft der Pulver von viskosen Fll., so zeigt z. B. fein gepulverter Siegellack ein so ähnliches Verhalten, daß er — abgesehen von der Farbe — von dem amorphen Selenpulver nicht zu unterscheiden ist. — Preßt man amorphes Se durch Hammerschläge sehr stark zusammen, so erhält man eine schwarze, harte Masse, die einen muscheligen, aber weniger glänzenden Bruch hat als das auf gewöhnlichem Wege dargestellte glasige Se. — Das rote Pulver enthält stets etwas Staub. SAUNDERS.

c) *Spezifisches Gewicht.* — D. des roten Pulvers bei 20°: 4.245 bis 4.275, im Mittel 4.259 (aus einem anderen früheren Versuch: 4.259 bis 4.269), des durch Erwärmen unter Wasser auf 50° grauschwarz gewordenen: 4.250 bis 4.277, im Mittel 4.264. SCHAFFGOTSCH (*J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 308; *J. B.* **1847** u. **1848**, 378; *Pogg.* **90**, (1853) 66; *J. B.* **1853**, 329). — Nahezu 4.3 (zwischen 4.27 u. 4.34). RAMMELSBERG (*Pogg.* **152**, (1874) 151; *Ber.* **7**, (1874) 669). — Sicherster Mittelwert nach SAUNDERS: 4.26. — Vgl. ferner den Nachtrag.

d) *Löslichkeit in* CS_2. — 1000 T. CS_2 lösen 1 T. Se bei 46.6° und 0.16 T. bei 0°. MITSCHERLICH. — Bei der Elektrolyse erhielt BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, (1857) 473) aus wss. H_2Se am + Pol in CS_2 vollkommen lösl., aus wss. H_2SeO_3 am — Pol in CS_2 gröstenteils unlösl. Se und leitet daraus die Existenz zweier amorpher verschiedener Selenarten, des „*elektronegativen*" und des „*elektropositiven*" Selens ab. Vgl. S. 714 unter C). — RAMMELSBERG (*Pogg.* **152**, (1874) 151) fand für die Löslichkeit in CS_2 bei 20° die Werte 1 : 1375; 1 : 2464; 1 : 3746. Das Anwachsen der Werte hat seinen Grund darin, daß — nach MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* (3) **46**, (1856) 301; *J. B.* **1855**, 409) — amorphes Se bei mehrwöchentlicher Berührung mit CS_2 dunkler und kompakter wird und in eine rote Kristallmasse übergeht, die in CS_2 zwar vollkommen, aber nicht so leicht l. ist wie die ursprüngliche Substanz. — Vgl. auch SCHNEIDER (*Pogg.* **128**, (1860) 327). — Nach SAUNDERS (*J. of Phys. Chem.* **4**, (1900) 462) geht die von MITSCHERLICH beobachtete Umwandlung schon in bedeutend kürzerer Zeit vor sich, besonders wenn man durch Rühren frische Oberflächen der Einw. des CS_2 darbietet. Licht beschleunigt die Dunkelfärbung und Umwandlung in eine kristallinische Masse. — Amorphes Se ist, wenn es nicht vorher erwärmt wurde, in CS_2 bei gewöhnlicher Temp. vollständig l.; durch schwaches Erhitzen oder Extrahieren mit warmem CS_2 aber wird es teilweise unl., indem es sich zusammenzieht und dunkler wird. PETERSEN

(*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 612). — Ueber eine durch Einw. einiger organischer Reduktionsmittel, wie Formaldehyd, Paraldehyd, Lävulose auf wss. H_2SeO_3 erhaltene Varietät von rotem, amorphen, in CS_2 bei Zimmertemp. *unlösl.* Se vgl. Oechsner de Coninck u. Chauvenet (*Bull. Acad. Belg.* **1906**, 51; *C.-B.* **1906**, 1, 1220). Vgl. auch bei H_2SeO_3, S. 764.

e) *Einwirkung verschiedener Flüssigkeiten auf amorphes Se.* — In bezug auf die Einw. verschiedener Fll. auf amorphes Se teilt Saunders (*J. of Phys. Chem.* 4, (1900) 463 bis 469) diese Körper in drei Klassen: 1. Solche, die eine schwache oder gar keine Einw. auf amorphes Se ausüben; 2. solche, die amorphes Se in die rote kristallinische Modifikation überführen; 3. solche, die es in die graue, metallische Modifikation umwandeln. — In die erste Klasse gehören: Wasser, Hydroxylaminchlorhydrat, Hydroxylamin, Harnstoff, Ammoniumsulfocyanat, Prikrinsäure, Acetanilid, KOH, NH_4Cl, $K_4Fe(CN)_6$; — in die zweite: Alkohol, Benzol, Thiophen, Toluol, Benzonitril, Propylaldehyd, Amylnitrit, Aethylacetat, Isobuttersäure, Acetophenon, Nitrotoluol, Bromnitrobenzol, m-Dinitrobenzol, Dimethylanilin, Nitroso-β-naphtol, Aceton, Propylenbromid, Aethyljodid, Monomethylanilin, Chloroform, Phenylhydrazin, Benzylamin, Diphenylmethan; — in die dritte: Chinolin, Anilin, Pyridin, Benzylcyanid, Benzimidobutylester, Piperidin, Triaethylamin, Hexamethylenamin, p-β-Anisaldoxim, also sämtlich N-haltige Körper. — Vgl. S. 717 unter d).

f) *Uebergang in die anderen Modifikationen.* — Vgl. unter e), oben; ferner bei glasigem Se, S. 717 unter d); bei rotem kristallisiertem Se, S. 725; bei metallischem Se, S. 727.

Vgl. auch allgemeine physikalische Eigenschaften des Selens, S. 742.

A III. Kolloidales Selen.

Uebersicht: 1. *Darstellung.* a) In Lösung, S. 721. — b) In fester Form. α) Mit protalbinsaurem Natrium, S. 722. — β) Mit lysalbinsaurem Natrium, S. 722. — γ) Mit freier Protalbin- bzw. Lysalbinsäure, S. 723. — c) Durch Darstellung von Selen in Ggw. kolloidaler Substanzen, z. B. Eiweißkörper, S 723. — d) Mit Hilfe von Kautschuk, S. 723. — 2. *Eigenschaften*, S. 725.

1. *Darstellung.* a) *In Lösung.* — α) Zuerst erhalten von H. Schulze (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 390; *Ber.* **18**, (1885) R. 655) als flüssiges Hydrosol durch vorsichtige Reduktion einer sehr verd. wss. Lsg. von SeO_2 mit einer Lsg. von $SO_2(1SeO_2 : 2SO_2)$. Bei Verwendung 5 %iger Lsgg. erhält man eine zunächst gelbe, dann rotgelb, gelbrot und blutrot werdende, im durchfallenden Licht durchsichtige Fl.; endlich fällt ein dunkelroter Nd. von Se aus, der sich auf Zusatz von W. vollkommen zu einer klaren roten Fl. löst (vgl. unten). Schulze nimmt intermediär die B. von Selentrithionsäure $H_2S_2SeO_6$ oder vielleicht von Diselentrithionsäure $H_2SSe_2O_6$ an, die sich bei Ggw. von Säuren unter Abscheidung von Se langsam zersetzen. Durch Dialyse kann man neutrale Lsgg. von Se erhalten. Schulze. Vgl. auch Biltz (*Ber.* **37**, (1904) 1097). — β) Durch Einwirkung von sehr stark verdünntem wässrigen Hydrazinhydrat (1 : 2000) auf 0.2 %ige wss. Lösung von SeO_2 entsteht eine reine, unbegrenzt haltbare Lsg. von kolloidalem Selen, auch bei Anwendung von Hydroxylaminhydrat oder H_3PO_3, aber in weniger haltbarer Form. Die Lsg. wird durch Kochen konzentriert; kann ohne Zers. filtriert werden. Durch langsames Eindunsten im Vakuum über H_2SO_4 wird zuweilen das feste Hydrosol (vgl. unten) erhalten. Gutbier (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 106). — γ) Durch Zusatz von etwas Hydrosulfit zu sehr verd. SeO_2-Lsg. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 51; *C.-B.* **1903**, 1, 686). — δ) Durch elektrische Verstäubung: Man schmilzt auf einem Platinblech nur soviel Se auf, daß noch ein Teil des Metalles frei bleibt, taucht das Blech dann als Kathode in reines W. ein und stellt ihm einen Platindraht als Anode gegenüber. An der Berührungsstelle Se-Pt treten dann schon bei geringer Stromspannung bräunlichgelbe, später weißlichrote Schlieren

auf, während ein Teil des Se an der Anode in roten Flocken wieder ausgefällt wird. Schließlich erhält man wss. Lsgg. von kolloidalem Se, die nach dem Filtrieren im durchfallenden Lichte feurig gelbrot, bzw. in dünneren Schichten schmutziggelb, und im auffallenden Lichte weißlichgelbrot erscheinen; für sich aufbewahrt setzen sie nur langsam Se ab, durch Elektrolyte (im besonderen durch saure) werden sie aber rasch und vollständig gefällt. — Bei einer Stromspannung von 20 Volt beansprucht die Herstellung etwas konzentrierterer Lsgg. dieser Art mehrere Stunden; bei 220 Volt vollzieht sich die Rk. wesentlich rascher, doch wird in diesem Falle die Belästigung durch H_2Se, der bei der elektrischen Verstäubung des Se stets auftritt, so erheblich, daß man in geschlossenen Gefäßen arbeiten muß, durch die H geleitet wird, der den H_2Se in eine vorgelegte Waschflasche mit $AgNO_3$-Lsg. übertreibt. Bei Anwendung der höheren Stromspannung bringt man ferner vorteilhaft die Anode in einem Raume unter, der durch ein Stück tierischer Blase von der Kathode getrennt ist. — MÜLLER u. NOWAKOWSKI (*Ber.* 38, (1905) 3779; *C.-B.* **1906**, 1, 9). — Ueber B. durch Einw. von Glukose auf wss. H_2SeO_3 oder H_2SeO_4 vgl. bei H_2SeO_3, S. 764.

b) *In fester Form.* — Vgl. auch oben, unter a, β). — Durch Reduktion einer mit protalbin- oder lysalbinsaurem Na versetzten wss. Lsg. von SeO_2 mittels Hydrazinhydrat oder Hydroxylaminsalzen. PAAL u. KOCH (*Ber.* 38, (1905) 526). — α) *Kolloidales Se mit protalbinsaurem Na.* 1. *Reduktion mit Hydrazinhydrat.* — 3 g protalbinsaures Na werden in der fünfzehnfachen Menge W. gelöst und die einem g Se entsprechende Menge H_2SeO_3 (1.63 g) in wss. Lsg. zugegeben. Hierbei scheidet sich etwas Protalbinsäure aus, die auf Zusatz von NaOH wieder in Lsg. geht. Dann versetzt man die Fl. mit 2 g käuflicher Hydrazinhydratlösung und säuert mit verd. HCl an, wobei unter Entw. von N (starke Schaumbildung; zu beseitigen durch Zugabe von etwas A.) Blutrotfärbung eintritt. Durch gelindes Erwärmen wird die Reduktion zu Ende geführt; es scheidet sich die Adsorptionsverb. von kolloidalem Se mit freier Protalbinsäure in roten Flocken ab. Ohne zu filtrieren bringt man die Fällung durch Zusatz von Soda wieder in Lsg. und reinigt die kolloidale Fl. durch Dialyse gegen destilliertes W. Die Diffusate waren frei von Se. Man engt die Fl. bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade ein und trocknet schließlich im evakuierten Exsikkator über H_2SO_4. — Dunkelrote, glänzende, emailartige Lamellen. — Ausbeute: 3 g festes Hydrosol. — Enthält nach völligem Trocknen im Vakuum bei 100° 2.84 % H_2O, 32.74 % Se und 4.9 % Na. — Bei Anwendung von 3 g protalbinsaurem Na in 50 g W. und einer 3 g Se entsprechenden Menge von H_2SeO_3 in wss. Lsg. wurden 6 g festes Hydrosol in braunroten, schwach glänzenden Lamellen und Krusten mit 4.49 % H_2O, 47.71 % Se und 9.47 % Na erhalten; das Präparat war aber nach dem Erhitzen auf 100° im Vakuum nur mehr teilweise in W. löslich und auch gegen Neutralsalze etwas empfindlicher als die vorige Substanz. — 2. *Reduktion mit Hydroxylamin.* — 2 g protalbinsaures Na und 1.09 g H_2SeO_3, in 60 g W. gelöst und mit NaOH alkalisch gemacht, werden mit festem Hydroxylaminhydrat versetzt. Zunächst wurde nur die zur Reduktion der H_2SeO_3 theoretisch nötige Menge mit Soda neutralisiertes Hydroxylaminchlorhydrat zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt schwache Rotfärbung ein. Eine energische Reduktion geht erst vor sich, wenn in die mit NaOH alkal. gemachte Fl. festes Hydroxylaminchlorhydrat eingetragen wird. Nach beendigter Rk. wird die im durchfallenden Lichte prächtig rot gefärbte Lsg. dialysiert und in bekannter Weise das feste Hydrosol isoliert. — Ausbeute: 2 g; enthält 0.87 % H_2O; 34.18 % Se und 3.52 % Na.

β) *Kolloidales Se mit lysalbinsaurem Na.* 1. *Reduktion mit Hydrazinhydrat.* — Aus 2 T. lysalbinsaurem Na und der einem T. Se entsprechenden Menge H_2SeO_3; wie bei α, 1). — Rotbraune, glänzende Blättchen. — Enthält: 4.24 % H_2O; 42.67 % Se; 9.58 % Na. — Bei Anwendung von 4.9 g H_2SeO_3, entsprechend 3 g Se, auf 3 g lysalbinsaures Na wurden 6 g festes Hydrosol in schwach glänzenden, rotbraunen Krusten und Blättchen erhalten; enthält: 4.33 % H_2O; 49.91 % Se; 13.95 % Na. — 2. *Re-*

duktion mit Hydroxylamin. — Wie bei α, 2). — Glänzende, blutrot durchscheinende Lamellen von dunkelroter Oberflächenfarbe. — Enthält: 3.51 % H_2O; 57.70 % Se; 2.71 % Na.

γ) *Kolloidales Se mit freier Protalbin- bzw. Lysalbinsäure.* — Durch Zusatz verdd. Säuren zu den wss. Lsgg. der nach α) und β) erhaltenen Präparate wird sämtliches Se in Kombination mit freier Protalbin- bzw. Lysalbinsäure gefällt. Ein Teil der letzteren bleibt jedoch in Lsg., so daß die Fällungen einen erheblich höheren Se-Gehalt aufweisen als das Ausgangsmaterial. — 1. *Mit freier Protalbinsäure.* — 1 g des Präparates α, 1) (mit 32.74 % Se) wird in wenig W. gelöst und vorsichtig mit Essigsäure versetzt, so lange noch Ausscheidung von roten Flocken bemerkbar ist; der Nd. wird abfiltriert, zuerst mit W., dann mit A. ausgewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. — Lockere, rotbraune Masse. — Enthält: 2.04 % H_2O; 40.15 % Se. — In derselben Weise wurde aus dem nach α, 1) erhaltenen Prod. mit 47.7 % Se ein in trockenem Zustande rotbrauner Körper dargestellt mit 4.36 % H_2O und 68.11 % Se. — 2. *Mit freier Lysalbinsäure.* — Wie bei γ, 1). — Der aus dem nach β, 1) dargestellten Präparat mit 42.67 % Se erhaltene ziegelrote, flockige Nd. wurde nach gründlichem Auswaschen mit W., dem etwas Essigsäure zugesetzt worden war (zur Neutralisation des aus dem Glase aufgenommenen Alkalis), im Vakuum getrocknet und so in Form rotbrauner, leicht zerreiblicher Körner gewonnen. — Enthält 1.17 % H_2O und 95.40 % Se. — Aus dem Präparat mit 49.9 % Se (vgl. unter β, 1) wurde eine dunkelrote, amorphe Masse mit 0.43 % H_2O und 97.06 % Se erhalten. Paal u. Koch (*Ber.* **38**, (1905) 526).

c) Präparate, die bis zu 95 % kolloidales Se *in fester und haltbarer Form* enthalten, werden nach dem bei kolloidalem Schwefel (d. Bd., S. 361, unten) angegebenen Verfahren der Chemischen Fabrik von Heyden (*D. R.-P.* 164664 (1904); *C.-B.* **1905**, 2, 1754) erhalten.

d) Kautschuk übt eine direkt kolloidisierende Wirkung auf Se aus: Mastifiziert man 70 g gut gewalkten Parakautschuk mit 11.5 g amorphem, glasigem, fein pulverisiertem, schwarzem Se, so nimmt der Kautschuk die dunkelrote bis rotbraune Färbung des kolloidalen Se an. Dieser Versuch bildet eine Stütze für die von Weber aufgestellte Hypothese, daß der S im vulkanisierten Kautschuk in kolloidaler Form enthalten sei. — Se vermag Kautschuk nicht zu vulkanisieren. Ditmar (*Gummizeitnng Dresden* **19**, (1905) 766; *C.-B.* **1905**, 2, 741).

2. *Eigenschaften.* — Vgl. S. 714, oben. — a) *Aussehen und Löslichkeit.* — Die kolloidalen Selenlsgg. sind tiefrote, im auffallenden Lichte rotbraune und undurchsichtige, im durchfallenden Lichte durchsichtige Fll. (vgl. Darst. a, α); S. 721), Schulze; im durchfallenden Lichte rote, im auffallenden Lichte blau fluoreszierende Fll.. Gutbier. 1 T. Se in 10000 T. W. gibt noch eine rotgelbe Lsg. von deutlicher Fluoreszenz. Schulze. — Die von Paal u. Koch nach 1, b, α) und β) erhaltenen festen Hydrosole, welche aus kolloidalem Se und protalbin- bzw. lysalbinsaurem Na bestehen, sind im allgemeinen glänzende, rotbraune bis dunkelrote Lamellen, Blättchen oder Krusten (näheres vgl. bei den einzelnen Darstellungsmethoden), die sich leicht in W. zu einer Fl. lösen, welche im auffallenden Lichte täuschend arteriellem Blute gleicht, im durchfallenden Lichte in dünner Schicht oder bei starker Verd. vollkommen klar und leuchtend rot gefärbt erscheint. Die nach 1, b, β) aus 4.9 g H_2SeO_3 und **3** g lysalbinsaurem Na erhaltenen schwach glänzenden, rotbraunen Krusten und Blättchen geben eine schön dunkelrote wss. Lsg., welche im reflektierten Lichte venösem Blute gleicht. — Die aus kolloidalem Se und freier Protalbin- bzw. Lysalbinsäure be-

stehenden Präparate (1, b, γ) sind amorphe, lockere, rotbraune bis dunkelrote Körper (vgl. bei den einzelnen Darstellungsmethoden), die in W. vollständig unlöslich, in verdd. wss. Alkalihydroxyden oder -karbonaten leicht mit den ursprünglichen Eigenschaften kolloidal löslich sind. (Vgl. d. Nachtrag.)

b) *Beständigkeit.* — Das kolloidale Se bewahrt seine Wasserlöslichkeit einige Zeit hindurch, geht aber allmählich in den unl. Zustand über, und zwar das im Dunklen gefällte und aufbewahrte langsamer als das dem zerstreuten oder direkten Sonnenlichte ausgesetzte. Die roten Lsgg. setzen im Sonnenlicht spiegelnde Häutchen von rotem, durchsichtigem Se ab. — Die Lsg. kann ohne Veränderung gekocht werden. SCHULZE. — Vgl. GUTBIER 1, a, β) (S. 721). — Wenn man annimmt, daß die von SCHULZE bei der B. des kolloidalen Se intermediär angenommenen Säuren $H_2S_2SeO_6$ und $H_2SSe_2O_6$ (vgl. diese u. S. 721) farblos sind, und daß die Lsgg. ihre Farbe suspendiertem Se verdanken, ist es verständlich, daß die Aenderung beim Stehen nur eine Aggregationsänderung ist, indem sich die feinen Partikelchen zu Massen zusammenballen, die unfähig sind, sich wieder aufzulösen. Dieses stimmt gut überein mit der Natur des roten amorphen Se-Pulvers und mit der allgemeinen Beobachtung, daß sich dieses bei 40 bis 50° zu einer weichen, klebrigen Masse zusammenballt. SAUNDERS (*J. of Phys. Chem.* 4, (1900) 423). — Während nach MEYER die kolloidale Lsg. beim Erwärmen amorphes Se abscheidet, erhielten PAAL u. KOCH (zuweilen auch GUTBIER; vgl. 1, a, β) auf S. 721) durch vorsichtiges Eindunsten der wss. Lsg. das feste Hydrosol (vgl. Darst., unter b) S. 722). Dieses war nach ca. zwei Jahren in kaltem W. noch fast vollständig und leicht löslich. Auch die durch Fällung mit Säuren erhaltenen Ndd. von kolloidalem Se mit den freien Eiweißspaltungsprodd. (vgl. unter 1, b, γ) S. 723) bewahren ihre Löslichkeit in Alkali in trockenem Zustande; diese Prodd. sind in festem Zustande weit haltbarer als in Gestalt des fl. Hydrosols. PAAL u. KOCH.

c) *Verhalten gegen Elektrolyte.* — Auf Zusatz von Säuren oder Salzen wird aus der kolloidalen Lsg. amorphes Se gefällt. SCHULZE; GUTBIER; MEYER. — Die Lsg. des nach 1, b, α) (S. 722) dargestellten festen Hydrosols gibt bei wiederholter Fällung erst mit CH_3CO_2H, dann mit HCl und jedesmaligem Auflösen in NaOH keine Gelbildung. Auch auf Zusatz eines großen Ueberschusses von 10 %iger NaCl-Lsg. bleibt die Lsg. in der Kälte und beim Aufkochen unverändert. Gesättigte NaCl-Lsg. scheidet erst beim Kochen das Gel ab; 10 %ige Natriumphosphatlsg. verhält sich wie 10 %ige NaCl-Lsg.; 10 %ige $CaCl_2$-Lsg. erzeugt, im Ueberschuß zugesetzt, schon in der Kälte eine feinflockige, schwache Fällung. Ganz ähnlich verhalten sich die anderen von PAAL u. KOCH dargestellten Präparate (vgl. S. 722, unter b). — Etwas empfindlicher gegen die angeführten Reagentien ist das kolloidale Se mit freier Lysalbinsäure und einem Gehalt von 95.4 % Se (1 b, γ), 2) auf S. 723). — Das selenreichste Präparat mit freier Lysalbinsäure und 97.06 % Se (1 b, γ), 2) auf S. 723) ist trotz seines ungewöhnlich hohen Gehaltes an Selenhydrosol gegen Elektrolyte noch recht beständig: es löst sich nach halbjähriger Aufbewahrung in verd. NH_3 in der Kälte nur wenig, sofort und vollständig aber bei schwachem Erwärmen. Die Lsg. gibt mit CH_3CO_2H eine Fällung, die zwar nicht durch NaOH, wohl aber auf Zusatz von NH_3 wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften in Lsg. geht. 10 %ige Natriumphosphatlsg., im Ueberschuß zu der verd. ammoniakalischen Lsg. gegeben, bewirkt weder in der Kälte, noch beim Aufkochen eine Veränderung. Das mehrfache Vol. 10 %iger NaCl-Lsg. wirkt bei Zimmertemp. nicht ein, beim Kochen scheiden sich rote, gelatinöse Flocken ab. Ueberschüssige, gesättigte NaCl- und 10 %ige $CaCl_2$-Lsg. fällen schon in der Kälte das Gel in Flocken. Zweiundeinhalb Jahre nach seiner Darst. war sowohl das bei gewöhnlicher Temp. als auch das bei 100° im Vakuum

getrocknete Präparat in verd. wss. NH_3 in der Wärme bis auf einen unbedeutenden Rest unverändert löslich. PAAL u. KOCH.

d) *Verhalten gegen andere Kolloide.* — Ein bis zwei ccm der nach 1 a, α) (S. 721) dargestellten, auf das Dreifache verdünnten kolloidalen Lsg. gibt mit zwei oder drei Tropfen einer kolloidalen Lsg. von $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ und $Cr(OH)_3$ eine flockige Fällung; mit drei bis fünf Tropfen einer kolloidalen Lsg. von $Th(OH)_4$ eine flockige Fällung und Trübung; mit ein bis zwei Tropfen einer kolloidalen Lsg. von $Zr(OH)_4$ oder $Ce(OH)_4$ Trübung und Fällung. Hierbei wird stets ein aus positivem und negativem Bestandteil gemischtes Hydrogel niedergeschlagen. BILTZ (*Ber.* **37**, (1904) 1100).

e) *Ueberführung.* — Ueberführungsversuche in einem einfachen Ueberführungsapparat mit Platinelektroden und 110 Volt ergaben am —Pol Aufhellung und, da das Präparat nicht dialysiert war, ziemlich merkliche Elektrolyse; am +Pol Anhäufung dunkler, roter Selenflocken und undurchsichtige Lsg. BILTZ.

f) Wird aus seinen Lsgg. von Seide absorbiert. BILTZ (*Ges. Wiss. Gätting.* **1904**, 1; *C.-B.* **1904**, 1, 1039).

B. Rotes, kristallisiertes, monoklines Selen; Se$_\beta$. — Existiert in zwei Modifikationen. MUTHMANN (vgl. unten). — 1. *Bildung und Darstellung.* — a) Das fein zerteilte sowohl, wie das glasige amorphe Se lassen sich aus heißem CS_2 kristallisiert erhalten, am besten, indem man gefälltes Se mit CS_2 in einem zugeschmolzenen Kolben längere Zeit hindurch abwechselnd nicht ganz auf 100° erwärmt und wieder abkühlen läßt. MITSCHERLICH (*Ber. Berl. Akad.* **1855**, 409; *J. B.* **1856**, 314). — PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 613) extrahiert bei gewöhnlicher Temp. gefälltes amorphes Se im SOXLETH'schen Apparat und läßt dann auskristallisieren. — b) Durch langsames Verdunstenlassen einer gesättigten Lsg. von Se in CS_2 erhielt MUTHMANN (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 354) neben Kristallen der von MITSCHERLICH erhaltenen roten monoklinen Modifikation des Se noch Kristalle einer zweiten monoklinen Modifikation (vgl. unter β) S. 726; ferner S. 713): Man kocht einige Gramm rotes amorphes Se zwei Stunden lang am aufrechten Kühler mit 1 l CS_2; die so erhaltene Lsg., die eine hellorangerote Farbe mit einem Stich ins Grünliche besitzt, wird in einem großen, oben mehrfach mit Filtrierpapier zugebundenen Becherglase der langsamen Verdunstung überlassen. Es bilden sich große, schöne Kristalle der ersten monoklinen Selenmodifikation und neben diesen noch eine Anzahl Kriställchen, die kurze, dicke Prismen darstellen und dunkler erscheinen als die von MITSCHERLICH gemessene Modifikation, welche immer in ganz dünnen Blättchen auftritt. MUTHMANN. — c) Amorphes Se wandelt sich in Berührung mit gewissen Fll. in rotes kristallisiertes Se um. SAUNDERS (vgl. S. 721, unter e). — d) Bildet sich (im Gegensatz zu der allgemeinen Regel, daß Se, wenn es gefällt wird, stets in amorpher Form auftritt, vgl. S. 719) durch Zusatz von Benzol zu einer Lsg. von Se in CS_2 in kleinen glänzenden Blättchen von blaßroter Farbe. SAUNDERS.

2. *Eigenschaften.* a) *Aussehen und Kristallographisches.* α) *Der ersten roten, monoklinen Modifikation.* — Aus heißem CS_2 kristallisiert Se in dünnen, durchsichtigen, roten, stark glänzenden Blättchen und in undurchsichtigen, fast schwarzen Körnern, die in dünnen Splittern aber ebenfalls rot und durchsichtig sind. MITSCHERLICH. — Farbe orangerot mit einem, jedoch nicht sehr ausgesprochenen, halbmetallischen Glanze. MUTHMANN (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 353). — Die aus CS_2-Lsg. erhaltenen Kristalle sind klein, aber sehr schön in Form und Farbe, in größeren Massen dunkelbraun. Sie werden durch Druck leicht zerbrochen und geben ein rotes Pulver, das von dem roten, amorphen Selenpulver nicht zu unterscheiden ist. SAUNDERS. (*J. of Phys. Chem.* **4**, (1900) 423).

Kristallsystem: monoklin (vgl. Fig. 6, die eine Projektion des Kristalls auf die Ebene des Klinopinakoids c vorstellt). MITSCHERLICH. a : b : c = 1.63495 : 1 : 1.6095; $\beta = 75^0 58'$. MUTHMANN. Die kleinen Kristalle von tafelartigem oder pyramidalem Habitus zeigen vorherrschend die vollständige Pyramide m {11$\bar{1}$} und l {111}, dessen orthodiagonale Polkante = 123°58', klinodiagonale Polkante = 76°20', 90°32', Mittelkante = 123°11', und das basische Pinakoid (a). Untergeordnet erscheinen das Orthopinakoid (b) und das Klinopinakoid (c), ein Orthoprisma q {220}, ein Klinodoma r {012}; sehr untergeordnet (und nicht immer vorhanden) eine Hemipyramide n {121}, zwischen c und l eine Zone bildend, und eine Hemipyramide o {13$\bar{1}$} in einer Zone mit m und b, so wie das Prisma p {110}. — b : a = *104°6'; q : q an b = *103°40'; m : a = *112°36'; p : p über b = 64°56'; p : a = 97°31'; q : q über c = 76°20'; p : q = 160°38'; r : r über a = 104°22'; l : b = 123°55'; l : c = 134°44'; l : a = 124°13'; m : b = 112°7'; m : c = 141°47'; n : n = 53°34'; l : n = 161°31'; o : o = 123°28'; m : o = 146°4'. MITSCHERLICH. — Von MUTHMANN wurden folgende Formen beobachtet: {001}, {100}, {111}, {$\bar{1}$11{, {210}. Ganz dünne Tafeln nach der Basis; {210} tritt manchmal ganz klein auf und fehlt wohl auch völlig; dann haben die Kristalle von oben gesehen einen hexagonalen Habitus. Außer diesen für diese Modifikation typischen Formen beobachtet man manchmal noch untergeordnet auftretend: {010}, {110}, {012}, {121}, {311}, {$\bar{8}$41}, {$\bar{1}$01}. Diese Flächen wurden nur an größeren Kristallen beobachtet, bei denen sich immer mancherlei Unregelmäßigkeiten in der Ausbildung zeigten und die Messungen infolgedessen ungenau ausfielen; außerdem beobachtete MUTHMANN an derartigen Kristallen noch andere Flächen, die indessen eine sichere Bestimmung der Indices nicht zuließen. Gute Messungen wurden nur an solchen Kristallen erhalten, die noch ganz klein (etwa 1/2 mm groß) und schnell aus übersättigten Lsgg. auskristallisiert waren, solche zeigten nur die zuerst angegebenen Formen und Habitus.

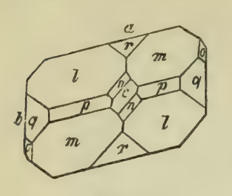


Fig. 6.

	Berechnet:	Gemessen:	
		MITSCHERLICH.	MUTHMANN.
{100} : {210}	= —	38°10'	*38°25'
{100} : {001}	= —	75°56'	*75°58'
{001} : {$\bar{1}$11}	= —	67°24'	*67°25'
{100} : {110}	= 57°46'	—	—
{001} : {110}	= 82°34'	—	—
{001} : {210}	= 79° 3'	—	78°55'
{001} : {$\bar{1}$01}	= 51°58'	—	—
{$\bar{1}$11} : {$\bar{1}$01}	= 51°26 1/2'	—	—
{$\bar{1}$00} : {$\bar{1}$11}	= 68° 1'	—	68° 0'
{$\bar{1}$11} : {111}	= 55°42'	—	55°43 1/2'
{111} : {100}	= 56°17'	—	56°17'
{111} : {1$\bar{1}$1}	= 89°54'	—	—
{001} : {111}	= 55°55'	—	55°53'
{210} : {111}	= 29° 5'	—	—
{$\bar{2}$10} : {111}	= 89°46'	—	89°44'

Ein Interferenzbild konnte durch die Basis nicht beobachtet werden. MUTHMANN. —

Durch Sublimation des Se, oder durch Abkühlen der gesättigten Lsg. des Se in konz. H_2SO_4 erhielt FRANKENHEIM (*J. prakt. Chem.* 16, (1839) 13) Säulen, welche schief rhombisch zu sein schienen; PLEISCHL (*Kast. Arch.* 4, 343) erhielt durch Sublimation Spieße, denen des S ähnlich; da jedoch BERZELIUS (*Pogg.* 7, (1826) 242) fand, daß die von ihm durch Sublimation erhaltenen Kristalle Selenquecksilber waren, so vermutet er etwas Aehnliches bei PLEISCHL's Kristallen.

β) Der zweiten roten, monoklinen Modifikation. — Kurze, dicke Prismen. Dunkelrot durchscheinend; dunkler als die erste monokline Modifikation. Zeigen einen halbmetallischen Glanz, ähnlich wie das helle Rotgiltigerz, dem sie auch in bezug auf Farbe und Durchsichtigkeit ähneln. — Diese zweite monokline Modifikation bildet gewissermaßen einen Uebergang der ersten, monoklinen Modifikation zum metallischen Se. MUTHMANN.

Kristallsystem: monoklin. a : b : c = 1.5916 : 1 : 1.1352; $\beta = 86^0 56'$. — Beobachtete Formen: m {110}, c {001}, a {100}, q {011}. Die Flächen treten in geringerer

Anzahl auf und stehen in einfacherer Beziehung zueinander als bei der ersten monoklinen Modifikation; jedoch ist die Variabilität im Habitus hier viel größer. Während die MITSCHERLICH'sche Modifikation immer nur in Form von dünnen Blättchen nach der Basis auftritt (vgl. oben), beobachtet man diese Modifikation manchmal in Gestalt von Prismen (Fig. 7), oftmals in nach der c-Achse gestreckten dünnen Tafeln mit vorherrschendem Orthopinakoid (Fig. 8) oder aus übersättigten Lsgg. in Tafeln nach der Basis {001} (Fig. 9). Diese letzteren verwechselt man sehr leicht mit Kristallen der ersten monoklinen Modifikation.

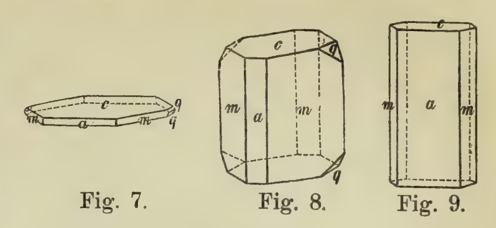


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

	Gemessen.	MUTHMANN Ber.
a : m = {100} : {110} =	*57°59′	—
m : c = {110} : {001} =	*88°22′	—
c : q = {001} : {011} =	*48°35′	—
a : c = {100} : {001} =	86°57′	86°56′
a : q = {100} : {011} =	88° 3′	87°58′
m : q = {110} : {011} =	48°57′	49°11′
m : q = {$\bar{1}$10} : {011} =	51°47′	51°59′

Die Auslöschungsschiefe auf {110} beträgt ca. 15 bis 17°. MUTHMANN.

b) *Spezifisches Gewicht.* — D. = 4.46 bis 4.509 bei 15°; nach Umwandlung der roten Kristalle in die graue, metallische Modifikation durch Erwärmen auf 150°, beträgt D. = 4.7 (vgl. S. 730). MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1856) 301; *J. B.* **1855**, 409). — D. = 4.51, RAMMELSBERG (*Pogg.* **152**, (1874) 151); = 4.46, PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 613); = 4.44 bis 4.47. SAUNDERS (*J. of Phys. Chem.* **4**, (1900) 423). (Vgl. den Nachtrag.)

Atomvolumen vgl. S. 743.

c) *Verhalten beim Erwärmen*; *Umwandlung in metallisches Se.* — Ist bei gewöhnlicher Temp. beständig. SAUNDERS. — Bleibt unverändert bei 100°, geht aber bei 150° in die metallische Modifikation über. Diese erstarrt nach dem Schmelzen bei raschem Erkalten zu glasigem Selen. MITSCHERLICH. — Ist bei 100° nicht mehr beständig. RAMMELSBERG. — Die Umwandlung in metallisches Se findet für die erste monokline Modifikation bei 110 bis 120°, für die zweite bei 125 bis 130° statt. MUTHMANN.

d) *Schmelzpunkt.* — Schmilzt bei raschem Erhitzen auf 200°. MITSCHERLICH. — Schmilzt bei 170 bis 180°. SAUNDERS. — 1 g rotes, kristallisiertes Se (D. = 4.5) dehnt sich beim Schmelzen um 0.018 ccm aus. TÖPLER (*Wied. Ann.* **53**, (1894) 343; *J. B.* **1894**, 84).

e) *Löslichkeit.* α) *In Schwefelkohlenstoff.* — Ist in CS_2 vollständig l. zu einer roten Lsg., aber weniger leicht als die vorhergehenden Formen; denn diese überziehen sich in CS_2 mit roten Selenkristallen. MITSCHERLICH. Vgl. S. 718. — β) *In* H_2SO_4. — Vgl. unter XI, S. 747.

C. Graues, kristallinisches oder metallisches Se; in CS_2 unl. Se; Se_γ. *Schwarzes Se*, RATHKE. *Körniges Se*, SCHAFFGOTSCH, HITTORF, RAMMELSBERG. *Metallisches Se*, REGNAULT. *Blättriges Se*, RAMMELSBERG (vgl. S. 730). — 1. *Bildung und Darstellung.* a) *Aus glasigem und amorphem Selen.* α) Erhitzt man amorphes Se auf Tempp. zwischen 80 und 217°, so geht es unter beträchtlicher Temperaturerhöhung, die beim Erwärmen auf 125 bis 180° am deutlichsten ist und von 125° auf 210 bis 215° steigen kann, in die kristallinisch-körnige (metallische) Modifikation über. Erwärmt man auf weniger als 125°, so erfolgt die Umwandlung, namentlich bei glasigem Se, sehr langsam; sie erfordert bei 100° mehrere Stunden, bei 80° noch weit längere Zeit, so daß die Temperaturerhöhung nicht merkbar wird; bei nicht geschmolzenem, pulvrigem Se beträgt dieselbe bei 90° noch 25 bis 30°, wird aber bei 80° ebenfalls unmerklich. HITTORF (*Pogg.* **84**, (1851) 214; *J. B.* **1851**, 318). — Die Umwandlung beginnt noch nicht bei 90°, selbst bei mehrstündigem

Erhitzen, sondern erst bei 93°; in einem auf 98° erwärmten Raume beginnt die Temp. des Se, sobald sie 96 bis 97° erreicht hat, sehr rasch bis zu 214.2° zu steigen. Unter Berücksichtigung der Ausstrahlung berechnet sich die gesamte Temperaturerhöhung, welche das Se bei der Umwandlung erleiden würde, auf über 200°. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1856) 257; *J. B.* **1856**, 44). — Der Uebergang aus dem glasartigen in den metallischen Zustand findet bei 90°, RAMMELSBERG, bei 96 bis 97° statt. FABRE (*Compt. rend.* **103**, (1886) 53; *J. B.* **1886**, 231). — Nach SAUNDERS (*J. of. Phys. Chem.* **4**, (1900) 423) dagegen geht glasiges Se bei allen Tempp. unterhalb 217° in metallisches über, aber unterhalb 90° hat die Umwandlung unter gewöhnlichen Bedingungen (bei Abwesenheit von Lösungsmitteln, vgl. S. 717) eine nicht meßbare Geschwindigkeit. Die Dichte bei 200° ist immer dieselbe, ob man glasiges Se rasch erhitzt oder geschmolzenes Se auf 200° abkühlt oder erst tiefer abkühlt und dann wieder erhitzt: immer entsteht metallisches Se. Läßt man geschmolzenes Se auf etwa 180° erkalten und hält es eine Zeitlang bei dieser Temp., so wird die ganze Masse sehr bald unter Temperaturerhöhung kristallinisch und körnig. MITSCHERLICH; PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 613). — Das so dargestellte metallische Se enthält 0.8 bis 1.2 % in CS_2 lösl. Se. 10 g Se, vier Stunden auf 150° erhitzt, enthalten noch recht beträchtliche Mengen der lösl. Form (vgl. S. 732). PETERSEN. — Bei sehr langsamem Erkalten nimmt das Se körnige Oberfläche und feinkörnigen Bruch an. BERZELIUS. — Im allgemeinen wird beim Abkühlen von geschmolzenem Se die glasige Form erhalten; nur bei sehr langsamem Erkalten kann die stabilere metallische Form gebildet werden. SAUNDERS. Vgl. auch bei glasigem Se, S. 717 unter c).

β) Setzt man das fein verteilte rote Pulver des *amorphen* Se den Sonnenstrahlen aus, so wird es allmählich kristallinisch. HITTORF. Diese Wrkg. schreibt HITTORF nicht dem Lichte zu, sondern der Wärme der Sonnenstrahlen, die indessen wohl kaum dazu ausreichen dürfte. — Bei Wiederholung dieser Versuche fand SAUNDERS (*J. of Phys. Chem.* **4**, (1900) 460), daß hierbei eine schnelle Farbenänderung vor sich geht, daß das erhaltene Prod. aber noch die amorphe Form vorstellt, obwohl es sehr dunkel geworden ist und sich zusammengeballt hat. Vielleicht hat sich HITTORF durch diese Farbenänderung täuschen lassen. SAUNDERS.

γ) Bildung beim Erhitzen von amorphem Se in verschiedenen Fll. nach SAUNDERS vgl. S. 721. — Besonders schöne, blattartige Kristalle erhielt SAUNDERS durch Erhitzen von Se in Chinolin auf 230°.

δ) Scheidet sich aus der Lsg. des glasigen Se in Chlorselen in traubigen, aus mikroskopischen Kügelchen bestehenden Massen aus (vgl. auch S. 732 unter h, β). RATHKE (*J. prakt. Chem.* **108**, (1869) 235 und 321).

Thermochemie der Umwandlung des glasigen und amorphen in metallisches, kristallinisches Se. — Vgl. die von HITTORF und REGNAULT beobachteten Temperaturerhöhungen bei der Bildung; oben. — Die Umwandlungswärme beim Uebergang in den kristallinischen Zustand beträgt für ein Grammäquivalent von glasigem Se: 5.580 Kal., von rotem, gefälltem Se: 5.340 Kal.; ber. aus der Differenz der Reaktionswärmen bei der Lsg. von glasigem und metallischem Se in Bromwasser (48.680 Kal. — 42.920 Kal.): 5.760 Kal. FABRE (*Compt. rend.* **103**, (1886) 53; *J. B.* **1886**, 231; vgl. auch *Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, (1887) 472). — Demgegenüber fand PETERSEN für den Uebergang von Se_α in Se_γ den Wert 1,43 Kal., welcher den Beobachtungen REGNAULTS (vgl. oben; umgerechnet: 1.18 Kal.) nahe kommt. PETERSEN bestimmte die Bildungswärme von Se_2Cl_2 aus rotem, monoklinem Se (Se_β) zu 20.75 Kal. Unter Zugrundelegung der von THOMSEN (*Thermochem. Untersuch.* 2, (1882) 269, 313) gefundenen Werte berechnet sich daraus die Bildungswärme von SeO_2 (bezogen auf Se_β) zu 56.2 Kal. Dieselbe beträgt nach THOMSEN bei der B. aus amorphem Se 57.25 Kal. (THOMSEN

gibt die um 0.9 Kal. kleinere Zahl 56.336 Kal. an!). Daraus ergibt sich die Umwandlungswärme des amorphen Se in rotes, kristallisiertes Se zu 1.05 Kal. Anderseits beträgt die Bildungswärme von Se_2Cl_2 aus metallischem Se ungefähr 20 Kal., woraus für die Bildungswärme von SeO_2 aus metallischem Se 55.82 Kal. resultieren. Dieser Wert ist um 1.43 Kal. kleiner als der von THOMSEN für die Bildungswärme von SeO_2 aus amorphem Se gefundene. PETERSEN. — Für die Umwandlung der amorphen in die glasige Form ergibt sich nach THOMSENS Resultaten die sehr zweifelhafte Zahl 3.5 Kal. SAUNDERS.

b) *Aus rotem, kristallisiertem, monoklinem Se.* — Vgl. S. 727 unter c).

c) *Durch Sublimation von Selen.* — Metallisches Se läßt sich in Kristallen von zwei bis drei mm Länge neben amorphem Se (vgl. S. 719) erhalten durch Sublimation von amorphem Se in einer Verbrennungsröhre, die an ihrem vorderen Ende mit einem Asbestpfropfen lose verschlossen und an ihrem hinteren Ende zugeschmolzen ist. Die Kristalle sammeln sich in dem Asbestpfropfen an. BORNTRAEGER (*Dingl.* **242**, (1881) 55; *J. B.* **1881**, 172). — In zwar kleinen, aber schön ausgebildeten Kristallen erhielt MUTHMANN (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 356) metallisches Se auf folgendem Wege: Ein an beiden Enden zugeschmolzenes, 2 cm weites Glasrohr, in dem sich einige Gramm reines Se befinden, wird in ein 15 cm hohes Sandbad aufrecht eingestellt und dann der Boden des letzteren zur dunklen Rotglut erhitzt. In dem Rohr sind nach dem Abkühlen drei Zonen zu unterscheiden: Die unterste ist bedekt mit Tröpfchen von metallischem Se in vollkommen amorphem Zustande. Darüber befindet sich eine schmale Zone, welche vollständig mit zwar sehr kleinen, aber schön ausgebildeten und prächtig glänzenden Kriställchen von metallischem Se bedeckt ist. Ueber dieser hatte sich die innere Wandung des Rohres mit einer Schicht von rotem, amorphem Se überzogen. Kristalle von metallischem Se scheinen sich also bei der Sublimation nur bei ganz bestimmter Temp. zu bilden; oberhalb derselben setzt sich Se in Tröpfchen ab, die nachher zu amorphem, metallischem Se erstarren, während bei niederer Temp. rotes amorphes Se entsteht. MUTHMANN.

d) *Aus Alkaliseleniden und H_2Se.* — Entsteht bei Einw. von Luft auf wss. K_2Se und Na_2Se, HITTORF, MITSCHERLICH, RATHKE, RAMMELSBERG; auf wss. $(NH_4)_2Se$. BERZELIUS; FROEBEL (*Pogg.* 49, (1840) 590). Vgl. unter 2 a), unten. — Das so dargestellte schwarze und körnig-kristallinische, metallische Se enthält etwa 0.5 % in CS_2 l. Se. PETERSEN. — Entsteht bei Zers. von H_2Se durch feuchten Sauerstoff. FABRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, (1887) 472). — Durch Zerlegung von H_2Se in verschlossenen Röhren erhielt DITTE (*Ann. sc. Ec. norm.* [2] **1**, (1872) 302) hexagonale, 20 mm lange Prismen.

e) *Durch Elektrolyse von wss. H_2SeO_3.* — Bei der Elektrolyse von wss. H_2SeO_3 scheidet sich am — Pol Se ab, welches in CS_2 teils sogleich unl. ist, teils beim Verdunsten der Lsg. darin unl. wird. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 49, (1857) 473; *J. B.* **1857**, 114). Vgl. S. 720 unter d).

f) *Durch Lösen von Se in H_2SO_4.* — Aus einer Lsg. von Se in warmer H_2SO_4 scheidet sich Se in grauen, metallischen Schuppen ab. SAUNDERS (*J. of Phys. Chem.* **4**, (1904) 473).

2. *Eigenschaften.* a) *Aussehen und Kristallographisches.* — α) Aus wss. Alkaliseleniden (vgl. Darst. d), oben) scheidet sich Se durch Lufteinwirkung in kleinen, sehr deutlichen, unter dem Mikroskop bestimmbaren Kristallen ab, HITTORF; in deutlichen, aber nicht bestimmbaren Kristallen. MITSCHERLICH; RATHKE; MUTHMANN. BERZELIUS erhielt aus der Luft dargebotenem $(NH_4)_2Se$ quadratische Säulen, FRÖBEL (*Pogg.* **49**, (1840) 590) rhombische Säulen mit abgestumpften

Ecken, die dem rhombischen System anzugehören schienen. — Aus konzz. Lsgg. der Alkaliselenide scheidet sich nach RAMMELSBERG (*Ber.* 7, (1874) 669) beim Stehen an der Luft eine schillernde Haut von blättrigen, schwarzen Selenkristallen ab, die er im Gegensatz zu dem grauen, durch Erhitzen von amorphem Se auf 90° erhaltenen, körnigen, metallischen Se als besondere Modifikation („*blättriges*" Se) betrachtet. — β) Das aus glasigem Se durch Schmelzen und sehr langsames Erkalten erhaltene metallische Se (vgl. Darst. a, α) S. 727) hat körnige, bleigraue Oberfläche und feinkörnigen matten Bruch. BERZELIUS. Durch Erhitzen von rotem, amorphen Se dargestellt, ist es bläulich-grau, vollkommen metallglänzend, mit metallisch-körnigem Bruch, wie graues Gußeisen, etwas hämmerbar. REGNAULT. — γ) Das durch Erhitzen von rotem, monoklinem Se gewonnene (vgl. Darst. b) S. 729; ferner 727) ist fast schwarz und enthält wegen der bei der Umwandlung stattfindenden Zusammenziehung im Innern kleine Hohlräume. MITSCHERLICH. — Gibt ein graues Pulver, auf mattem Porzellan grauen, auf Pergament aber roten Strich. MITSCHERLICH. — Gibt ein schwarzes Pulver und schwarzen Strich. RATHKE. — Gibt ein schwarzes Pulver, das aber bei ganz feinem Zerreiben rot wird. Das durch Einw. von Chinolin auf amorphes Se (vgl. Darst. a, γ) S. 728) erhaltene Pulver erscheint dem bloßen Auge schwarz, zeigt aber unter dem Mikroskop eine purpurne Farbe; durch feineres Zerreiben wird es rot. SAUNDERS (*J. of Phys. Chem.* 4, (1900) 472).

Die von MUTHMANN durch Sublimation von Se erhaltenen Kriställchen (vgl. Darst. c) S. 729) waren niemals über $^1/_2$ mm lang und 0.2 mm dick. *Kristallsystem*: hexagonal-rhomboedrisch (vgl. Fig. 10); vollkommen isomorph mit Te. Schon in ihrem Habitus gleichen sie vollkommen den in der Natur vorkommenden und den künstlich dargestellten Kristallen von Te; eine goniometrische Messung ergab für die Prismenzone im Mittel ziemlich genau 60°. Als auftretende Flächen wurden beobachtet: das Prisma m = {10$\bar{1}$0}, sowie das Rhomboeder r = $\varkappa${10$\bar{1}$1}. Gute Messungen konnten von den Endflächen goniometrisch nicht erhalten werden. Ebener Winkel auf {$\bar{1}$010}, den die Prismenkante mit der Kante {$\bar{1}$010} : {$\bar{1}$101} bildet, = 35 bis 37$^1/_2$° [ber. für den entsprechenden Winkel bei Te, aus dem Achsenverhältnis dieses Elementes (1 : 1.3298, ROSE) = 36°57']. — Aus dieser Isomorphie mit Te erklärt sich der Umstand, das Se als isomorphe Beimischung in den natürlich vorkommenden Tellurkristallen gefunden wird. MUTHMANN.

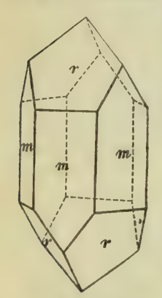


Fig. 10.

b) *Spezifisches Gewicht.*

α) Der aus wss. Alkaliseleniden erhaltenen Form (vgl. 2, a, α) S. 729)		β) Der durch Erhitzen des glasigen Se erhaltenen Form (vgl. 2, a, β), oben)	
Spezif. Gew.	Forscher	Spezif. Gew.	Forscher
4.808 bei 15°	HITTORF.	4.796 bis 4.805; im Mittel 4.801 bei 20°	SCHAFFGOTSCH.
4.760 bis 4.788 bei 15°	MITSCHERLICH.	4.797 bei 20°	BETTENDORF u. WÜLLNER.
		4.40	NEUMANN.
4.8	RAMMELSBERG.	4.5 im Mittel	RAMMELSBERG.
4.78	PETERSEN.	4.63 „ „	PETERSEN.
4.8	SAUNDERS.	4.8	SAUNDERS.

Das spez. Gew. des aus kristallisiertem, rotem Se dargestellten schwarzen Se ist ohne Zweifel dasselbe, wurde aber wegen der darin enthaltenen Hohlräume zu 4.7 gefunden. MITSCHERLICH. (Vgl. den Nachtrag.)

Während nach BERZELIUS beim Uebergang des amorphen Se in die metallische Modifikation keine Aenderung des spezif. Gewichtes (4.3 bis

4.32) stattfindet, geht aus den neueren Bestimmungen hervor, daß die B. der metallischen Form mit einer Zunahme des spez. Gew. verbunden ist: D. („*flüssiges*" Se) = 4.27; D. (kristallisiertes, rotes Se) = 4.47; D. (metallisches Se) = 4.80.

Bezüglich der beiden Varietäten des metallischen Se (vgl. 2, a, α) und β) S. 729 u. 730) sprechen die zunächst gefundenen übereinstimmenden Werte des spez. Gewichtes (vgl. Tabelle, oben) dafür, daß dieselben ein und derselben (der *metallischen*) Modifikation angehören. Vgl. Mitscherlich. — Die von Neumann (*Pogg.* **126**, (1865) 123) und später von Rammelsberg gefundenen verschiedenen Werte führten diese Forscher zur Annahme zweier Modifikationen des metallischen Selens, welche Rammelsberg als „*körniges*" Se (D. = 4.5) und „*blättriges*" Se (D. = 4.8) unterscheidet. — Saunders dagegen fand für metallisches Se unabhängig von der Darstellungsweise D. = 4.8; die Annahme, daß durch Erhitzen des glasigen Se eine *graue, metallische* Modifikation erhalten wird, die von der *grauen, kristallinischen*, auf anderem Wege erhaltenen Modifikation verschieden sein soll, ist also unbegründet; die einzige beständige Form des Se ist diejenige, welche dem spez. Gew. 4.8 entspricht. — Petersen schließt sich der Ansicht Mitscherlich's an, daß beide in CS_2 unlösliche Formen identisch sind, was auch daraus hervorgeht, daß die Wärmetönung bei der B. von Se_2Cl_2 für beide Formen dieselbe (= 19.99 Kal.) ist. — Vgl. Modifikationen des Selens, S. 712. — Ueber DD. des Se in Helium und Argon vgl. Cooke (*Proc. Roy. Soc.* **77**, (1906) Serie A, 148; *C.-B.* **1906**, 1, 897).

Atomvolumen vgl. S. 743.

c) *Beständigkeit des metallischen Se; Uebergang in glasiges Se.* — Vgl. S. 714 unter 3) und S. 717.

d) *Verhalten beim Erhitzen; Schmelzpunkt.* — Die durch ganz feines Zerreiben des schwarzen Pulvers erhaltenen roten Pulver (vgl. S. 730) werden beim Erhitzen auf ca. 200° stets grau, aber beim Zerreiben bei derselben Temp. erscheint die rote Farbe wieder. Saunders (*J. of Phys. Chem.* **4**, (1900) 474). — Schmilzt, ohne vorher weich zu werden, bei 217°. Hittorf; Draper u. Moss (*Chem. N.* **33**, (1876) 1; *J. B.* **1876**, 180). — Bei 250° ist es vollkommen flüssig und geht beim raschen Erkalten wieder in die glasige Modifikation über. Mitscherlich; Draper u. Moss. Vgl. bei glasigem Se, S. 716. — Siedepunkt vgl. S. 745.

e) *Kubischer Ausdehnungskoeffizient.* — Der kubische Ausdehnungskoeffizient von 0 bis t° beträgt nach Spring (*Bull. Acad. Belg.* [3] 2, (1881) 88; *J. B.* **1881**, 1084; *Ber.* **14**, (1881) 2580):

Gepulvert:				Gepulvert und einem Drucke von 600 Atm. unterworfen:			
Temp.	Vol.	$\beta \times 10^{-7}$	Spez. Gew.	Temp.	Vol.	$\beta \times 10^{-7}$	Spez. Gew.
0°	1.000000	—	4.7312	0°	1.000000	—	4.7994
20	1.002957	1478	4.7176	20	1.002614	1307	4.7869
40	1.006542	1635	4.7010	40	1.006156	1539	4.7699
60	1.010461	1743	4.6826	60	1.009867	1644	4.7526
80	1.014860	1857	4.6623	80	1.014422	1803	4.7351
100	1.019813	1981	4.6396	100	1.017510	1751	4.7167

Vgl. Fizeau (bei glasigem Se, S. 717).

Nach WIEBE (*Ber.* 12, (1879) 790) ist (wenn d = Dichte = 4.60; a = Atomgewicht = 78.00; α = kubischer Ausdehnungskoefizient = 0.0001696; c = spez. Wärme = 0.0801; σ = Schmelzp. = 217°; s = Siedep. = 700° bedeuten) der Ausdruck $\frac{\frac{d}{\alpha \cdot a}}{c \cdot d\,(s-\sigma)}$, wie für S (vgl. d. Bd. S. 340), P, Hg, auch für Se annähernd = 2.

f) *Spezifische Wärme.* — Vgl. allgemeine Angabe von REGNAULT, S. 728 oben. — Für Tempp. zwischen +98 und +20°: 0.07517, 0.07563, 0.07675, 0.07709, im Mittel 0.07616; für Tempp. zwischen —20 und +7°: 0.07323, zwischen —16 und 7°: 0.07570, im Mittel 0.07446. Die geprüfte Probe metallischen Selens enthielt 97,75% Se und 2.25% Te. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* (3) **46**, (1856) 281). — Als Mittelwert fand NEUMANN (*Pogg.* **126**, (1865) 123): 0.0860. — BETTENDORFF u. WÜLLNER (*Pogg.* **133**, (1868) 293) erhielten bei Tempp. zwischen +60 und +25° für metallisches Se (D. = 4.797), dargestellt durch langsames Abkühlen von geschmolzenem glasigen Se: 0.0840, 0.0839, 0.0846, 0.0841, 0.0828, 0.0850, 0.0870, 0.0829, 0.0825, im Mittel 0.0840; für metallisches Se, dargestellt durch freiwillige Zers. von wss. Alkaliseleniden an der Luft: 0.0842, 0.0838, 0.0836, 0.0847, 0.0835, im Mittel 0.08399. Die Uebereinstimmung dieser Werte bestätigt von neuem, daß die beiden so erhaltenen Varietäten des metallischen Se identisch sind.

g) *Wärmeleitungsvermögen.* — Leitet die Wärme besser als das glasartige Selen. REGNAULT. — Das Wärmeleitungsvermögen wird durch Belichtung (schon mittels Gasflamme) gesteigert. BELLATI u. LUSSANA (*Gazz. chim. ital.* **17**, (1887) 391; *Z. Kryst.* **14**, 505; *J. B.* 1888, 317; *Ber.* **21**, (1888) R. 132).

h) *Löslichkeit.* α) *In Schwefelkohlenstoff.* — Wird als vollkommen unlöslich in CS_2 betrachtet; verleiht aber in sehr fein gepulvertem (rotem, vgl. oben) Zustande dem CS_2 deutliche Färbung infolge eines stets vorhandenen Gehaltes an lösl. Se. SAUNDERS (*J. of Phys. Chem.* **4**, (1900) 474). — Dasselbe konstatierte PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 612) an dem durch Erhitzen von glasigem Se erhaltenen metallischen Se; das reinste metallische Se enthielt immer noch etwa 1% der in CS_2 lösl. Form (vgl. S. 728 unter 1a, α); S. 729 unter d). (Vgl. d. Nachtrag). — β) *In anderen Lösungsmitteln.* — Löst sich ebenso wie die anderen Modifikationen des Se in großer Menge in *Chlorselen* und scheidet sich beim Erwärmen wieder als metallisches Se aus; dieses bildet keine Kristalle, sondern eine traubige Masse, die unter dem Mikroskop aus kleinen Kügelchen bestehend erscheint. — In geringer, anscheinend gleicher Menge wie glasiges Se in *Aethylselenid* lösl., aber in CCl_4 (mit Spuren von CSe_2 gemischt) und *Aethylsulfid* unlöslich. RATHKE (*Habilitationsschrift, Halle*; *Ann.* **152**, (1869) 181; *Z. Chem.* **1869**, 720; *J. prakt. Chem.* **108**, (1869) 235 u. 321; *J. B.* 1869, 209). — In vielen organischen Lösungsmitteln bei höherer Temp. lösl., z. B. in *Chinolin*, *Aethylbenzoat*, *Anilin*, *Naphtalin*. SAUNDERS.

VII. *Elektrische Eigenschaften.* — Metallisches Se leitet die Elektrizität. HITTORF. — Vgl. auch S. 718 unter h).

1. *Einfluss der Temperatur auf das elektr. Leitungsvermögen; verschiedene Modifikationen des metallischen Se bezüglich des elektrischen Leitungsvermögens; Thermostrom.* — Das elektrische Leitungsvermögen nimmt mit steigender Temp. rasch zu, beim Schmelzpunkt aber, wegen Umwandlung in die andere Modifikation, plötzlich stark ab. HITTORF. Vgl. S. 718. — SIEMENS (*Pogg.* **156**, (1875) 334; **159**, (1876) 117; *Wied. Ann.* **2**, (1877) 521; *Ber. Berl. Akad.* **1875**, 280; **1876**, 95; **1877**, 299; *Dingl.* **217**, (1875) 61; *Phil. Mag.* (4) **50**, (1875) 416; *J. B.* **1875**, 113; **1876**, 121; **1877**, 159) erhielt je nach der Temp. und der Art der Darstellung zwei Modifikationen: Die Modifikation I, hergestellt durch mehrstündiges Erwärmen des amorphen Se auf 100°, leitet die Elektrizität elektrolytisch, d. h. bei höherer Temp. besser als bei niedriger. Diese Eigenschaft verliert das Se bei längerem Erhitzen (zehn Stunden) auf 200 bis 210°, geht in die Modifikation II über und verhält sich nun der Elektrizität gegenüber wie ein Metall, d. h. die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temp. ab und bei Abkühlung zu. Nach WEIDERT (*Wied. Ann.* [4] **18**, (1905) 811; *C.-B.* **1906**, 1, 316) genügt zum Sensibilisieren schon eine Erhitzung von 1/2 bis 2 Stunden. Diese neue Modifikation II wird auch durch Auskristallisierenlassen aus der langsam abgekühlten, geschmolzenen Masse erhalten. Sie stellt, wenn man das blättrige, aus Alkaliseleniden erhaltene Se (vgl. S. 729 unter 2a, α) als die erste, das gewöhnliche metallische, durch Erhitzen des amorphen Se auf ca. 100° gewonnene Se (vgl. S. 730 unter 2a, β); nach SIEMENS bezüglich des elektr. Leitvermögens oben Modifikation I genannt) als die zweite Varietät betrachtet, die *dritte* allotrope Varietät des kristallinischen Se dar. Diese Modifikation leitet die Elektrizität weit besser als das gewöhnliche leitende Se, wird vom Licht bedeutend mehr (vgl. unter 2) S. 734), von Wärmestrahlen nicht wesentlich beeinflußt und behält ihre Eigenschaften ziemlich konstant bei. Sie ist nur bei 200° stabil und wird bei niederer Temp. nur dadurch vor gänzlicher Zerstörung und vollkommener Umbildung in elektrolytisch leitendes Se (Modifikation I) geschützt, daß sie in diesem gelöst oder damit verbunden ist. Die Größe des in Lsg. bleibenden Restes der neuen Modifikation hängt ab von der Temp., bis zu welcher abgekühlt wurde. — Bei weiterem Erhitzen auf 215° und der bei 217° beginnenden Schmelzung nimmt die Leitfähigkeit erst ab, dann mit wachsender Temp. des geschmolzenen Se bis 350° zu. SIEMENS. — Nach ADAMS (*Chem. N.* **33**, (1876) 113; *J. B.* **1876**, 123) vermindert amorphes, bei 100° erhitztes Se beim Abkühlen sein Leitungsvermögen langsamer, als es beim Erhitzen gewachsen ist. Durch mehrstündiges Erhitzen über 140° nimmt die Elektrizitätsleitung einen metallischen Charakter an, wächst also mit abnehmender Temp. — Auch HESEHUS (*J. russ. phys. Ges.* 15, (1884) 125 u. 146; *Wied. Ann. Beibl.* 8, (1884) 859) führt die verschiedene Leitfähigkeit des metallischen Se (wie SIEMENS) auf die Existenz zweier Varietäten zurück. — Nach MARC (*Ber.* **39**, (1906) 697; *C.-B.* **1906**, 1, 990; *Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 393; *C.-B.* **1906**, 1, 1318) entsteht beim Erhitzen von sorgfältig gereinigtem, amorphem Se, ebenso bei der Kristallisation des amorphen oder geschmolzenen Se zuerst eine graue kristallinische „*Form A*"; dieselbe ist labil und geht bei allen Tempp. (oberhalb 170° mit meßbarer Geschwindigkeit) in eine zweite „*Form B*" über. Dieser Uebergang ist von einer positiven Wärmetönung begleitet und thermoelektrisch verfolgbar. — Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wurde das kristallisierte Se fein gepulvert in Pastillen gepreßt, und als Elektroden zwei ebensolche Pastillen aus Flockengraphit verwendet, die an die Selenpastille mittels starker Stahlfedern angepreßt wurden: Die Form A leitet bei Zimmertemp.

sehr schlecht; ihr spezifischer Widerstand ist ca. 5×10^5 Ohmcentimeter. Beim Erwärmen nimmt die Leitfähigkeit rasch zu und beträgt bei 170° bereits ca. das Zwanzigfache des ursprünglichen Betrages. Bei der Umwandlung von Form A in B steigt die Leitfähigkeit wieder auf das Zehnfache der Leitfähigkeit von A bei 170°; diese Zunahme vollzieht sich aber ziemlich langsam (innerhalb 72 Stunden bei 200°). Die Form B ist aber auch keine bei allen Tempp. stabile Form des Se. Kühlte man rasch ab, so nahm die Leitfähigkeit noch zu und wuchs bis zur Zimmertemp. noch, je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung, etwa auf das drei- bis fünffache ihres Wertes für 200°, so daß die Leitfähigkeit der Form B bei Zimmertemp. etwa 1000 bis 2000 mal größer ist als die der Form A. Die Leitfähigkeit nahm aber bei ruhigem Stehen bei Zimmertemp. fortgesetzt ab. Dementsprechend zeigen die Leitfähigkeitskurven langsamerer Abkühlung unterhalb 100 bis 80° ein Maximum; es handelt sich also um einen unterkühlten Zustand, der langsam dem stabilen Zustand zustrebt, ohne konstant zu werden. Der konstante Wert für Zimmertemp. wurde durch Zufall festgestellt, als die Pastille zerrieben und wieder gepreßt wurde; dabei sank die Leitfähigkeit auf ca. $^1/_{100}$ ihres Wertes und blieb nun bei konstanter Temp. konstant; die Umwandlungsgeschwindigkeit der Form B wird also durch Reiben wesentlich erhöht. — Erwärmt man wieder, so durchläuft die Leitfähigkeit ein Minimum bei ca. 60° und wächst dann schnell. — Im Intervall 217 bis 160° besteht ein Gleichgewichtszustand zwischen zwei Modifikationen des Se als einzig beständige Form. Ob das Gleichgewicht zwischen A und B oder zwischen zwei neuen Formen B_1 und B_2 besteht, ist noch ungewiß. — Die Formen A und B sind auch äußerlich verschieden: A ist metallisch grau mit schwach rötlichem Schimmer und rotem Strich, B ist blaugrau; A ist noch ziemlich spröde, pulverisierbar, B ist dehnbar fast wie Metall; die Pastillen von A hielten nur schwach zusammen, nach der Umwandlung in B waren sie metallähnlich, hämmerbar. Marc. — Daselbst vgl. auch Einfluß der Unreinheiten des Se auf die Versuchsbeobachtungen. (Vgl. den Nachtrag.) — „*Weiche* und *harte*" Modifikation von Ruhmer vgl. S. 740. — Modifikationen von Draper u. Moss vgl. unter 2 d) S. 736.

Thermostrom. — Metallisches Se erzeugt in Berührung mit Metallen beim Erwärmen Thermoelektrizität. — Die Angabe von Adams u. Day, daß die Stromrichtung im Pt-Se-Thermoelement vom kürzeren oder längeren Ausglühen abhängt, daß also Se in der thermoelektrischen Reihe über und unter Pt stehen kann, beruht auf Irrtum. Bei Abschluß von Feuchtigkeit fließt der Thermostrom immer vom Pt zum Se. Bidwell (*Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 233; *J. B.* **1895**, 533). — Bringt man an einen der Pole eines Kapillarelektrometers ein Stück Se mit Hilfe eines Platindrahtes und an den anderen Pol ein Stück Platinblech und reibt mittels Isolatoren das Se gegen die Metalloberfläche, so erhält man starke Ablenkung des Elektrometers, und zwar nicht infolge von Thermoströmen, da die Richtung des Stromes von dem nicht geriebenen Teil des Se durch das Elektrometer zu dem geriebenen geht. Erhitzt man im Gegenteil die Berührungsfläche von Pt und Se, so geht der Strom durch den äußeren Umkreis von dem heißen Teil des Se zum kalten. Blondlot (*Compt. rend.* **11**, (1880) 882; *J. B.* **1880**, 175). — Ueber den Einfluß der Belichtung auf die thermoelektrische Kraft des Se vgl. unter 2), unten.

2. *Einfluss des Lichtes.* a) *Allgemeines.* — Durch Belichtung wird die elektrische Leitfähigkeit des Se vermehrt. Diese auch durch Lampen- oder Kerzenlicht, dessen Strahlen durch NaCl oder gefärbtes Glas gegangen sind, hervorgerufene Erscheinung beruht nicht auf Wärmewirkung. Smith (*Ber.* **6**, (1873) 204; *Dingl.* **207**, (1873) 512; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **5**, (1873) 301; *J. B.* **1873**, 130); Sale (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 283; *Pogg.* **150**, (1873) 333; *J. B.* **1873**, 130); Earl of Rosse (*Phil. Mag.* [4] **47**, (1874) 161; *J. B.* **1874**, 136). — Nach Lichtabschluß steigt der Widerstand weniger rasch wieder auf die normale Höhe, Sale; derselbe kehrt nur nahezu zum früheren Wert zurück. Adams (*Proc. Roy. Soc.* **23**, (1875) 535; *J. B.* **1875**, 112). Vgl. bei Selenzellen, S. 740. — Die Verminderung des Widerstandes des Se bei Einw. von Licht verhält sich direkt wie die Quadratwurzel aus

der Leuchtkraft der einwirkenden Lichtquelle. ADAMS (*Proc. Roy. Soc.* **24**, (1876) 163; *J. B.* **1876**, 123). — Die Empfindlichkeit ist proportional der Quadratwurzel aus der Lichtintensität; die Wirkung nimmt proportional der reziproken ersten Potenz (nicht Quadrat) der Entfernung der Lichtquelle ab; bei feuchter Atmosphäre ist die Einw. schwächer; sie nimmt bei längerer Exposition oft etwas ab. EARL OF ROSSE. — Die Zunahme der Leitfähigkeit ist der Kubikwurzel aus der Lichtintensität direkt proportional. HOPIUS (*J. russ. phys. Ges.* **35**, (1903), phys. Teil, 581; *C.-B.* **1904**, 1, 631). — HESEHUS (*J. russ. phys. Ges.* **35**, (1903), phys. Teil, 661) bestreitet die einfache Formel von HOPIUS, dessen Zahlen für die von HESEHUS (vgl. *Wied. Ann. Beibl.* 8, (1884) 859) angenommene kompliziertere Abhängigkeit sprechen. Vgl. unten; ferner BLOCH (unter c) S. 736). — Bei Modifikation I von SIEMENS (vgl. unter 1) S. 733) bewirkt andauernde Beleuchtung eine fortschreitende Vergrößerung der Leitungsfähigkeit; bei Modifikation II erreicht das Leitungsvermögen schon nach kurzer Zeit sein Maximum und nimmt darauf erst schnell, dann langsamer wieder ab; und zwar wächst das Leitungsvermögen bei Modifikation II proportional der Quadratwurzel aus der Lichtintensität. SIEMENS. — Durch Belichtung wird das dynamische Gleichgewicht zwischen den beiden Modifikationen verschoben und kehrt bei Verdunklung auf den früheren Punkt zurück. BERNDT (*Physikal. Z.* **5**, (1904) 121; *C.-B.* **1904**, 1, 915). — Nach der zuerst von SIEMENS aufgestellten, von HESEHUS weiter entwickelten Hypothese der „*allotropischen Dissoziation*" des Se wird die elektrische Leitfähigkeit des gut leitenden metallischen Se, welches unter dem Einflusse des Lichtes und der Wärme aus dem schlechtleitenden, kristallinischen Se entsteht, der Anwesenheit freier Ionen zugeschrieben, deren Zahl unter dem Einflusse des Lichtes schnell zunimmt. Auf Grund dieser Hypothese entwickelt HESEHUS folgende analytische Beziehung: $i = a\,(b^m - 1)$ zwischen der Intensität des Lichtes (i) und der relativen Aenderung $\left(m = \frac{C - C_0}{C}\right)$ der elektrischen Leitfähigkeit (C) des Se. Wirkt eine größere Lichtmenge auf das Se ein, so verbreitet sie sich in größere Tiefen und verstärkt die Dissoziation. Mathematische Formulierung dieser Verhältnisse und Uebereinstimmung zwischen dieser Theorie und den Experimentaldaten von RUHMER, PFUND u. BERNDT vgl. Orginal. HESEHUS (*J. russ. phys. Ges.* **37**, (1906), Phys. Teil, 221; *C.-B.* **1906**, 1, 731; *Physik. Z.* 7, (1906) 163; *C.-B.* **1906**, 1, 1080). (Vgl. d. Nachtrag.)

Die thermoelektrische Kraft der Modifikation II (von SIEMENS) ändert sich infolge von Belichtung; sie nimmt zwischen 0 und 442 Meterkerzen um 3 bis 4 % ab. Auch der Widerstand nimmt bei wachsender Beleuchtung zuerst rasch, dann langsam ab. Nach Verdunkelung steigen Widerstand und thermoelektrische Kraft wieder an. Der spezifische Widerstand im Dunkeln beträgt 23.93×10^4 Ohmzentimeter im Mittel, die thermoelektrische Kraft im Dunkeln pro Grad 1128.8 Mikrovolt im Mittel. Präparate der Modifikation I (von SIEMENS) erlaubten keine Messung. Ihr spezifischer Widerstand ist ca. 37 mal so groß wie der von Modifikation II. Die beiden Enden zeigen leicht auch bei ganz derselben Temp. eine elektromotorische Kraft, und die Präparate sind leicht polarisierbar. Die benutzten Thermoelemente Se-Pt wurden mittels Os-Lampen (22 bis 442 Meterkerzen) beleuchtet. Anordnung der Versuchsbedingungen vgl. im Original. WEIDERT (*Wied. Ann.* [4] **18**, (1905) 811; *C.-B.* **1906**, 1, 316). Vgl. Empfindlichkeit der Selenzellen, S. 740.

b) *Wirkung der verschiedenen Spektralfarben.* — Von den Spektralfarben wirken die aktinischen am schwächsten, die roten und ultraroten am stärksten. Das Maximum scheint nahe bei dem Ort des thermischen Maximums zu liegen. SALE (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 283; *Pogg.* **150**, (1873) 333; *J. B.* **1873**, 130). — Die dunklen Wärmestrahlen und die chemisch wirksamen Strahlen sind von sehr geringem Einfluß; dagegen ist die Wrkg. ungefähr proportional der Helligkeit, und ihr Maximum liegt daher im Grünlichgelb des Spektrums. Die nichtleuchtende Bunsenflamme bewirkt nur geringe Verminderung des Widerstandes, die leuchtende vermindert denselben um $^1/_4$; eine Wachsstockflamme von $^1/_4$ der Lichtstärke der leuchtenden Bunsenflamme um

$^1/_8$; volles Mondlicht um $^1/_{40}$. ADAMS (*Proc. Roy. Soc.* **23**, (1875) 535; *J. B.* **1875**, 112). — Am wirksamsten sind die roten Strahlen; doch ist daraus kein Zusammenhang zwischen Lichtintensität und Vermehrung der Leitfähigkeit abzuleiten. SIEMENS (*Wied. Ann.* **2**, (1877) 521). — Die durch grünes Glas gegangenen Strahlen haben geringere Wrkg. als die durch andersfarbige Gläser gegangenen; das Maximum liegt bei Rot und Gelb; auch unsichtbare Strahlen sind von Einfluß. Eine Lsg. von $CuCl_2$ (obwohl sehr durchsichtig) und starke Indigolsg. wirken wie ein undurchsichtiger Schirm; mit Se gefärbte H_2SO_4 (obwohl wenig durchsichtig) macht die Stromstärke größer als direkt auffallendes Licht; $CrCl_3$-Lsg. (ganz undurchsichtig) gibt dieselbe Einw. wie direktes Sonnenlicht; ebenso $KMnO_4$-Lsg. Hat das Se einige Zeit Strahlen, die durch Kupferlsg. gegangen sind, empfangen, so steigt nach Entfernung dieser Lsg. die Stromstärke über ihren normalen Wert; nach Durchgang der Strahlen durch Selenlsg. tritt die umgekehrte Erscheinung ein. FORSSMANN (*Wied. Ann.* **2**, (1877) 513; *J. B.* **1877**, 160). — Die Empfindlichkeit der von BERNDT konstruierten Selenzellen mit Kohlefäden als Zuleitung des elektrischen Stromes (vgl. unter 4, a) S. 739) nimmt mit wachsender Wellenlänge ab. BERNDT (*Physikal. Z.* **5**, (1904) 121; *C.-B.* **1904**, 1, 915). — Die verschiedenen Teile eines CS_2-Spektrums haben verschiedenen Einfluß auf das Leitungsvermögen. ADAMS (*Chem. N.* **33**, (1876) 113; *J. B.* **1876**, 123).

c) *Wirkung von Röntgenstrahlen, phosphoreszierenden, radioaktiven Körpern u. a.* — Durch Röntgenstrahlen wird der Widerstand des Se in derselben Weise wie durch Lichtstrahlen vermindert. PERREAU (*Compt. rend.* **129**, (1899) 956). — Der Widerstand eines SIEMENS'schen Selenpräparates nimmt bei der Beleuchtung mit phosphoreszierenden Substanzen, die durch verschieden starke Lichtquellen erregt waren, mit der Intensität dieser Lichtquellen ab. Ging das Phosphoreszenzlicht durch weißes, blaues, grünes, rotes, gelbes Glas, so ist das Verhältnis der Wrkg. zu der bei früherer Bestrahlung bzw. 1, $^6/_7$, $^1/_7$, 0, 0. OBACH (*Wied. Ann. Beibl.* **5**, (1881) 139; *Nature* **22**, (1880) 496; *J. B.* **1881**, 133). — Ein Selenelement, dessen Widerstand im Dunklen 30100 Ω betrug, nahm im diffusen Licht um 800 bis 1000, im Licht einer Glühlampe um 15000 Ω an Widerstand ab; unter dem Einfluß eines in einer Entfernung von 1 mm aufgestellten radiumhaltigen $BaCO_3$-Präparates, das 1000 mal so aktiv war wie Uranium, verlor das Element 800 Ω. Nach Entfernung des Präparates wurde der ursprüngliche Widerstand nicht ganz wiederhergestellt. BLOCH (*Compt. rend.* **132**, (1901) 914; *C.-B.* **1901**, 1, 1078). — Wss. Lsg. von H_2O_2 und ebenso Terpentinöl bewirken in 3 cm Entfernung von einer Selenplatte eine Zunahme der Leitfähigkeit, die etwas geringer ist als die durch Licht-, Röntgen- und Radiumstrahlen hervorgerufene. Stoffe, wie Kautschuk und Kampher, die längere Zeit einem Strome von Ozon ausgesetzt gewesen sind, erhöhen die elektrische Leitfähigkeit des Se ähnlich wie die von H_2O_2 ausgehenden Strahlen. VAN AUBEL (*Compt rend.* **136**, (1903) 929 und 1189; *Physikal. Z.* **4**, (1903) 807 und 808; *C.-B.* **1903**, 1, 1168; 2, 9). — Alkoholische Lsgg. einiger Pflanzen- und Tierfarbstoffe in fünf cm Abstand verringern den elektrischen Widerstand ebenso wie Bestrahlung mit Licht-, Radiumstrahlen usw. GRIFFITHS (*Compt. rend.* **137**, (1903) 647; *C.-B.* **1903**, 2, 1266).

d) *Verschiedenes.* — Nach GORDON (*Instit.* **1876**, 86; *J. B.* **1876**, 121) beeinflussen Form und Struktur des Se die Einw. des Lichtes auf die Leitungsfähigkeit. Eine von BERZELIUS 1818 geprägte Münze aus Se leitete etwa zwanzig Mal so gut wie gewöhnliches Se und ließ keine Aenderung des Widerstandes mit der Beleuchtung durch eine Paraffinlampe erkennen, während eine Selenstange unter sonst gleichen Versuchsbedingungen den Widerstand auf etwa $^1/_4$ verminderte. GORDON. — Moss bekämpft diese Schlüsse. — Außer der den Strom leitenden Modifikation haben DRAPER u. MOSS (*Chem. N.* **33**, (1876) 1; *J. B.* **1876**, 180) noch eine weitere, im äußeren Ansehen nicht zu unterscheidende Modifikation erhalten, welche den Strom nicht leitet und durch Licht nicht verändert wird. Zwischen diesen beiden Formen soll noch eine dritte von intermediärem Widerstand vorhanden sein, die außerordentlich empfindlich gegen Licht ist und deren Leitungsfähigkeit sich im direkten Sonnenlicht um 75 bis 100%, im künstlichen Licht um 10 bis 50% vermehrt. Die gut leitende Modifikation des körnigen Se erleidet bei Beleuchtung keine bemerkenswerte Verminderung des elektrischen Widerstandes. DRAPER u. MOSS.

e) *Photoelektrischer Strom.* — Durch Belichtung kann im Se ein Strom hervorgerufen werden. ADAMS (*Proc. Roy. Soc.* **23**, (1875) 535; **24**, (1876) 163; *J. B.* **1875**, 112; **1876**, 123). — Zwei Selenplatten in W. geben elektromotorische Erregung, wenn die eine beleuchtet, die andere verdunkelt wird; und zwar

wird die erstere negativ geladen; ebenso wirkt Erwärmung. SABINE (*Phil. Mag.* [5] 5, (1878) 401; *Dingl.* **229**, (1878) 298; *Nature* **17**, 512; *J. B.* **1878**, 145). — Lichtbestrahlung erzeugt und unterhält im Se einen elektrischen Strom, der vom schwächer zum stärker beleuchteten Teil geht, da die Lichtempfindlichkeit für verschiedene Stellen verschieden ist; zufällige molekulare Verschiedenheiten können die Richtung des Stromes umdrehen. Thermoelektrizität spielt hierbei keine Rolle. — Wenn durch Selenstücke von geringem Widerstand ein schwacher Strom geht, wird durch Beleuchtung des Endes, wo der Strom eintritt, der Widerstand vermehrt und umgekehrt; Selenstücke von großem Widerstande erfahren in jedem Falle eine Verminderung des Widerstandes. CLARK (*Chem. N.* **51**, (1885) 261; *J. B.* **1885**, 249). — Bei gewöhnlicher Temp. besteht eine metallische Modifikation des Se, welche durch Erhitzen auf ca. 190° in eine kristallinische, photoelektromotorische Modifikation übergeführt wird. Die Richtung des Stromes in den Selenzellen läuft vom Zn durch Se zum Cu. Die Kombinationen Cu-Messing, Zn-Messing, Cu-Pt erzeugen einen schwächeren Strom als Zn-Cu. KALISCHER (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 101; *J. B.* **1887**, 290; *C.-B.* **1886**, 850). — Der photoelektrische Strom bei Belichtung der Selenzellen wird nur durch die Strahlung, nicht durch die Wärme ausgelöst. Er beruht auf einer durch Licht beschleunigten Oxydation des feuchten Se und verschwindet beim Trocknen der Zellen über H_2SO_4. BIDWELL (*Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 233; *J. B.* **1895**, 533). — Bei Selenzellen mit Elektroden von verschiedenem Metall tritt auch im Dunklen eine elektromotorische Kraft auf. RIGHI (*Wied. Ann.* **36**, (1889) 464). — Nach POCHETTINO (*Atti dei Linc.* [5] **11**, 1, 286; *C.-B.* **1902**, 1, 1187) beträgt die photoelektrische Wirkung:

	bei gewöhnlicher Temp.	bei Temp. der fl. Luft
Widerstand der Selenzelle im Dunklen:	$r = 31000\ \Omega$	$r = 2600\ \Omega$
„ „ „ „ Licht:	$r_1 = 18000\ \Omega$	$r_1 = 1900\ \Omega$
Photoelektrische Wirkung $\frac{r - r_1}{r}$:	0.4	0.3

Ueber die Stärke des photoelektrischen Stromes vgl. auch ULJANIN (*Wied. Ann.* **34**, (1888) 241); RIGHI. — Vgl. ferner den Nachtrag.

3. *Einfluss der Stromdauer, -stärke und -richtung; Polarisationsstrom.* — Der Widerstand des unbeleuchteten Se nimmt beim Durchsenden eines Stromes langsam und regelmäßig zu infolge Erwärmung durch den Strom und infolge B. eines entgegengesetzt fließenden Polarisationsstromes (vgl. unten); er vermindert sich bei zunehmender Stromstärke. Bei Anwendung von fünf bzw. dreißig LECLANCHÉ-Elementen betragen die Widerstände desselben Selendrahtes nach einigen Stunden 5750 bzw. 4800 Ohmaden. ADAMS (*Proc. Roy. Soc.* **23**, (1875) 535; **24**, (1876) 163; *J. B.* **1875**, 112; **1876**, 123); ADAMS u. DAY (*Proc. Roy. Soc.* **25**, (1877) 113; *J. B.* **1876**, 123). — Die von ADAMS entdeckte Zunahme der Leitfähigkeit des Se mit der elektromotorischen Kraft wird von SIEMENS (*Pogg.* **159**, (1876) 117; *Ber. Berl. Akad.* **1876**, 95; *J. B.* **1876**, 121) bestätigt, aber nur für die durch längeres Erhitzen auf 200 bis 210° hergestellte Modifikation II (vgl. S. 733). — Im Gegensatz zu ADAMS u. SIEMENS fand FORSSMANN (*Ann. Wied.* **2**, (1877) 513; *J. B.* **1877**, 160), daß der einen Selenstab von zwei mm Dicke durchfließende Strom der Zahl der Elemente proportional ist, also dem OHM'schen Gesetz gehorcht. — Manchmal wächst bei schwachen Strömen der Widerstand mit der Stromstärke in einer Richtung und nimmt bei entgegengesetzter Stromrichtung ab; bei größerer Stromstärke nimmt er für beide Richtungen mit wachsender Stromstärke ab; SABINE ist geneigt, dies durch Polarisationswirkung an den Verbindungsstellen zu erklären. SABINE (*Phil. Mag.* [5] 5, (1878) 401; *J. B.* **1878**, 145). — Die Tatsache, daß der Widerstand des Se gegen einen durchgehenden Strom je nach der Richtung des Stromes verschieden erscheint, wird besonders auffallend bei Zellen mit Zn- Cu-Drähten beobachtet. BIDWELL (*Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 233; *J. B.* **1895**, 533). — Dem Durchgange eines starken Stromes folgt, sobald die Batterie geöffnet wird, stets ein Polarisationsstrom in entgegengesetzter Richtung. ADAMS u. DAY. Nach BIDWELL wird der oft beobachtete Polarisationsstrom durch die Luftfeuchtigkeit hervorgerufen, welche von dem kristallinischen Se infolge seiner Porösität absorbiert ist; bei Abwesenheit von Feuchtigkeit in den Poren, z. B. nach dem Trocknen über konz. H_2SO_4, ist der Widerstand größer; die Empfindlichkeit wird durch Feuchtigkeit in geringem Maße begünstigt. — Untersuchungen, ob ein

hochempfindliches Selenpräparat die elektrische Leitfähigkeit eines in seiner Einflußsphäre befindlichen ebensolchen Präparates verändert, führten zu keinen sicheren Resultaten. Schickt man einen höher gespannten Strom durch das Se, so entwickelt sich ein eigentümlicher Geruch, dessen Träger vielleicht die früher beobachtete Einw. auf die photographische Platte (*Physikal. Z.* 5, (1904) 103 u. 517; *C.-B.* **1904**, 1, 705; 2, 874) verursacht hat. Chabot (*Physikal. Z.* 6, (1905) 619; *C.-B.* **1905**, 2, 1215).

4. *Selenzellen.* — Um den großen Leitungswiderstand des Se und damit die Schwierigkeiten des Experimentierens mit demselben herabzusetzen, suchte man den Leitungsquerschnitt zu vergrößern. Dies führte zur Konstruktion der *Selenzellen.* Vgl. bei Ruhmer (*Das Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik, Berlin,* **1902**).

a) *Darstellung.* — Die ersten Selenzellen stellte Siemens (*Pogg.* **156**, (1875) 334; *Dingl.* **217**, (1875) 61; *aus Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiss, Sitzungsber. vom 4. Juni* **1875**; *J. B.* **1875**, 113) her: Derselbe füllte den Zwischenraum zwischen zwei kleinen, flachen Platindrahtspiralen mit geschmolzenem, glasigen Se aus. Dieses zwischen zwei 0.7 mm voneinander abstehende Glimmerplättchen eingeschlossene Selenpräparat wurde in einem Paraffinbade einige Stunden lang einer Temp. von 210° ausgesetzt und sodann langsam abgekühlt. — Die mit diesen Zellen erreichten Resultate waren zum Teil recht gute, insofern der Widerstand bei einigen Zellen auf $^1/_{15}$ des Dunkelwiderstandes herabging. Ruhmer. — Graham Bell (*Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, (1880) 399; *Pharm. J.* [3] **11**, (1881) 272; *J. B.* **1880**, 193) benutzte zu dem von ihm konstruierten Photophon flache Zellen aus zwei Kupfer- oder Messingplatten, die mit zahlreichen Löchern versehen sind. In die Löcher der einen Platte sind konische Messingstifte eingesetzt, die in die Löcher der anderen Platte hineinragen, ohne indes diese Platte zu berühren. Beide Platten sind durch eine dazwischen gelegte Glimmerplatte voneinander isoliert. Auf die obere Lochplatte wird eine dünne Schicht Se aufgetragen, indem man mit einer heißen Selenstange über die Löcher der Platte hinwegfährt. Das Se drückt sich in die Zwischenräume der Löcher und Stifte. Diese Zelle wird dann langsam erhitzt, bis das Se zu schmelzen beginnt und in die metallische, schiefergraue Modifikation übergeht. — Diese Bell'schen Zellen besaßen etwa 300 Ω Widerstand, der im Licht auf die Hälfte fiel. Ruhmer. — *Zylindrische* Selenzellen stellte Bell dadurch her, daß er eine Anzahl kreisförmiger Messing- und Glimmerscheiben nach der Art eines Kondensators aufschichtete. Wenn die Glimmerscheiben einen etwas kleineren Durchmesser haben als die Messingscheiben, so bleibt am Rande derselben ein kleiner, ringförmiger Raum, der in der oben angegebenen Weise mit Se ausgefüllt wird. Die gradzahligen Messingplatten werden miteinander stromleitend verbunden und bilden den einen Pol der Zelle, die ungradzahligen den anderen. — Hierdurch wird eine Parallelschaltung der einzelnen Selenringe und damit eine bedeutende Herabsetzung des Widerstandes herbeigeführt, während die Beleuchtungsfläche eine verhältnismäßig große ist, wenn die zylinderförmige Zelle in die optische Achse eines Parabolspiegels gebracht wird. Ruhmer. — *Zylindrische Selenzellen* nach Weinhold (1880): Man ätzt in eine etwa 18 mm dicke, 80 mm lange Glasröhre in einer Länge von 40 mm mittels Flußsäure eine feine, doppelgängige Schraubenlinie ein, deren Steigung 0.8 mm beträgt. In diese Schraubengänge, deren Abstand somit 0.4 mm beträgt, wickelt man zwei Messing- oder Platindrähte von 0.3 mm Durchmesser, deren Enden auf je zwei, an den Enden der Röhre angesetzten Glaszäpfchen befestigt sind, und füllt den Zwischenraum zwischen den Drähten mit Se, indem man die Glasröhre mit den Drähten in einer Gasflamme bis oben zum Anlaufen der Drähte erhitzt und sie alsdann, unter beständiger Drehung der Röhre, mit einer Selenstange reibt. Nach dem Erkalten wird der Apparat langsam in einem Luftbade auf 180° erhitzt. — Die Weinhold'schen Zellen hatten nur einen Widerstand von einigen Hundert Ohm; in diffusem Tageslicht sank derselbe etwa auf die Hälfte. Ruhmer. — Nach Mercadier (*Compt. rend.* **92**, (1881) 705 und 1407; *J. B.* **1881**, 97 und 137): Zwei 0.1 mm dicke und 10 mm breite Messingbänder von etwa 5 m Länge werden, nachdem sie durch dazwischen gelegtes Pergamentpapier von 0.15 mm Dicke isoliert sind, aufgerollt und die flache Seite der Spirale mit einer heißen Selenstange behandelt. Das Se bleibt oberhalb des Pergamentpapieres haften und bildet somit zwischen den beiden Messingbändern eine dünne Spirale. Die Messingbänder bilden die Pole. — Die Mercadier'schen Zellen hatten einen Widerstand von 5000 bis 200000 Ω. Ruhmer. — Nach Fritts (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **26**, (1883) 465); vgl. bei Bidwell (*Phil. Mag.* [5] **20**, (1885) 178; *Ber.* **18**, (1885) R. 695): Das Element besteht

aus einer Metallplatte, auf welche ein dünner Ueberzug von Se aufgeschmolzen und während des langsamen Kristallisierens mit Hilfe einer anderen Platte, mit welcher Se keine Verbindung eingeht, aufgepreßt worden ist. Nachdem die letztere Platte entfernt und das Se erkaltet ist, wird es mit einem durchscheinenden Leiter der Elektrizität, z. B. einem Goldblatt bedeckt. Letzteres bildet einen Pol, die Messingplatte den anderen. — Da das Licht das Blattgold durchdringen muß, um zum Se zu gelangen, so ist die Empfindlichkeit der Fritt'schen Zellen eine verhältnismäßig geringe. Ruhmer. — Nach von Uljanin (*Wied. Ann.* **34**, (1888) 241): Flüssiges Se wird zwischen zwei platinierten Glasplatten zu einer dünnen Schicht gepreßt. Die Glasplatten sind gegeneinander versetzt, um an die Platinschicht Messingfassungen zur Stromzuführung anlöten zu können. Die Zellen werden längere Zeit in einem 200° heißen Paraffinbade gehalten und dann abgekühlt. — Der Widerstand der Präparate wurde durch Sonnen- bzw. Bogenlicht bis zu neun mal kleiner. Ruhmer. — Nach Bidwell (*Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 1233; *J. B.* **1895**, 533): Um einen gekerbten Glimmerstreifen windet man abwechselnd zwei ausgeglühte Kupferdrähte, deren Enden durch zwei Oeffnungen am oberen Ende des Glimmerstreifens führt, und bestreut diese Drahtelektroden, die natürlich sich nicht berühren dürfen, gleichmäßig mit gepulvertem, glasigem Se. Man schmilzt alsdann das glasige Se, wobei es in die kristallinische Modifikation übergeht und verteilt es möglichst gleichmäßig auf dem Glimmerblättchen. Es wird darauf schnell abgekühlt, worauf man die Platte wieder mehrere Stunden dicht unter den Schmelzpunkt erhitzt („Ausglühen"). — Vgl. auch Kalischer.

Die heute im Handel vorkommenden Zellen sind meist nach dem Shelford-Bidwell'schen System hergestellt und bestehen aus einem 30 $\times$ 60 mm großen Täfelchen von Schiefer, um welches zwei 0.2 mm dicke Metalldrähte (Cu, Pt) in Form einer doppelgängigen Schraube von $1^1/_2$ bis 2 mm Steigung ($^3/_4$ bis 1 mm Entfernung der Drähte) gewickelt sind. Um die Drähte in möglichst gleichmäßigem Abstande festzuhalten, sind die Täfelchen an den hohen Kanten mit Einkerbungen versehen. Die Enden der Drähte sind in Löchern oder Schlitzen an den Enden der Täfelchen befestigt und zu zwei Polklemmen geführt, die sich an einem Holz- oder Hartgummikästchen befinden, in dem die Zelle montiert ist. Das Kästchen hat einen Klappdeckel oder Schieber, um die Zelle verdunkeln zu können und vor Beschädigung zu schützen. Das Se befindet sich in möglichst dünner Schicht nur auf einer Seite des Täfelchens aufgetragen; die Größe der lichtempfindlichen Schicht beträgt etwa 30 $\times$ 50 mm. Die Lichtempfindlichkeit dieser Zellen beträgt etwa 4 bis 10, d. h. um sovielmal kleiner ist ihr Widerstand bei Beleuchtung als im Dunklen. Ruhmer. — Eine nach der Methode von Bidwell dargestellte, neue Zelle zeigt nach dem Ausglühen und Abkühlen im Dunklen 50000 bis 100000 Ω Widerstand, welcher im diffusen Licht um 50 bis 60 $^0/_0$ abnimmt. Bidwell.

Ruhmer hat Selenzellen hergestellt, die bei Beleuchtung auf ein achtzigstel ihres Dunkelwiderstandes und mehr herabgehen: Als Körper für diese Zellen wird unglasiertes Porzellan verwendet, auf dem das Se recht gut haftet. In das Porzellan (Zylinder oder Täfelchen) sind feine Nuten eingepreßt, in welche die Drähte erwärmt hineingewickelt werden. Das Se wird in geschmolzenem Zustande aufgetragen, und nachdem es sensibilisiert ist, wird die Zelle in eine Glasbirne eingeschmolzen und diese evakuiert. Dadurch ist die Zelle vor Beschädigungen (Anfassen mit feuchten Fingern usw.) bewahrt und vor allem durch Abhaltung aller atmosphärischen Einflüsse bedeutend haltbarer gemacht. — Um ein bequemes Experimentieren und eine einfache Einschaltung der Zelle zu ermöglichen, hat die Birne eine Gewindefassung mit Kontakt wie eine Glühlampe. Ruhmer.

Berndt (*Physikal. Z.* 5, (1904) 121; *C.-B.* **1904**, 1, 915) hat Selenzellen mit Kohlefäden als Zuleitung des elektrischen Stromes konstruiert, die ihren Druckwiderstand vollständig konstant halten; bei Belichtung fällt derselbe.

Weidert (*Wied. Ann.* [4] **18**, (1905) 811; *C.-B.* **1906**, 1, 316) empfiehlt als vollkommen isolierende Unterlage Biskuitporzellan der Berliner Manufaktur mit einem spezif. Widerstand von 15000 $\times$ 10^8 Ohmzentimeter (Schiefer und Thon der Berliner Porzellanmanufaktur genügen nicht als Isolatoren).

b) *Verhalten der Selenzellen*: α) *Empfindlichkeit.* — Vgl. Einfluß des

Lichtes auf die elektrische Leitfähigkeit des metallischen Se, S. 734. — Bei Belichtung verhalten sich die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Selenzellen sehr verschieden: Die einen reagieren auf schwache Beleuchtung gering, auf grelles Licht aber sehr kräftig; andere Zellen verhalten sich umgekehrt und sind für schwache Lichteindrücke sehr empfindlich, für starke weniger. RUHMER (*Physikal. Z.* 3, (1902) *Nr.* 20; *Das Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik, Berlin* 1902, *S.* 11) bezeichnet erstere als „*harte*", letztere als „*weiche*" Zellen. — Dieses verschiedene Verhalten gegen matte und grelle Beleuchtung hat seinen Grund in der verschiedenen Herstellungsweise der Zellen: Schmilzt man das siegellackartige Se und läßt es unter Umrühren oder Erschütterungen rasch erstarren, so erhält man die „*harte*" *Modifikation* (Kristallmehl), die eine feinkörnige Struktur besitzt und blaugrau aussieht. Wird dagegen das auf der Zelle aufgetragene, geschmolzene Se hoch erhitzt (über 250°) und ruhig und langsam abgekühlt, so bleibt es glasig schwarz (vgl. S. 715); nachträglich nochmals bis etwa 200° erhitzt, geht es in die grobkörnig kristallinische Modifikation, die ein mehr weißgraues Ansehen hat, über. Letztere ist die „*weiche*" Modifikation. RUHMER. — Als einfaches Mittel zur Unterscheidung von *weichem* und *hartem* Se empfiehlt HESEHUS (*Physikal. Z.* 7, (1906) 163; *C.-B.* **1906**, 1, 1080) die Bestimmung der relativen Aenderung der Leitfähigkeit bei vier bis fünf Lux. Starkes Licht verändert beide Modifikationen temporär. — Es gibt auch Selenproben, die durch die gewöhnliche Behandlung nicht sensitiv werden. Dieses Se ist im glasigen Zustande etwas heller, schwerer schmelzbar und kristallisiert sehr schnell. Solche Zellen zeigten Widerstände von 170000 bis 320000 Ω, und die Widerstandsänderung im Licht betrug nur wenige Prozente. In Platten gegossenes Se, das nicht mit Metall in Berührung gewesen ist, hat wechselnden Widerstand, der mit der Dauer des Ausglühens zunimmt. — Statt Zellen mit eingeschmolzenen Elektroden auszuglühen, kann man sie auch durch Zusatz von CuSe sensitiv machen. Auf diese Weise gehen auch die unter gewöhnlicher Behandlung nicht sensitiven Zellen in sensible über. BIDWELL (*Phil. Mag.* [5] **15**, (1883) 31; **40**, (1895) 233; *J. B.* **1883**, 214; **1895**, 533). Vgl. den Nachtrag.

Wird eine bis dahin im Dunkeln gehaltene Selenzelle plötzlich grell beleuchtet, so sinkt ihr Widerstand zwar schnell, aber doch nicht plötzlich auf den dieser Beleuchtung entsprechenden Wert, sondern es dauert mehrere Minuten lang, ehe sich der Zeiger des Meßinstrumentes fest einstellt. Noch viel langsamer geht der Widerstand einer grell beleuchtet gewesenen Zelle nach erfolgter plötzlicher Verdunkelung herauf. Ehe die Zelle ihren ursprünglichen Dunkelwiderstand erreicht, können Stunden, ja sogar Tage vergehen. RUHMER. Vgl. S. 734. — Nach HESEHUS (*J. russ. phys. Ges.* **15**, (1883) 125 und 146) und KALISCHER (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 101), beruht dies auf „*Nachwirkung des Lichtes*" im Selen. Ebenso nach BIDWELL, der die Annahme MOSER's (*Phil. Mag.* [5] **12**, (1881) 212), daß zwischen dem Se und den mit ihm verbundenen Elektroden ein unvollkommener Kontakt besteht, welcher besser wird, wenn das Se durch Erwärmung infolge der Bestrahlung sich ausdehnt, nicht bestätigt, und diese Wrkg. den Licht-, nicht den Wärmestrahlen zuschreibt. Durch eine Alaunlsg. filtrierte Strahlen verändern den Widerstand stärker als Wärmestrahlen. BIDWELL. — Die Dauer der Rückkehr zum ursprünglichen Zustand hängt direkt von der Dauer der vorherigen Einw. ab. Erschütterung ist auf die Nachwirkung von großem Einfluß. HESEHUS (*Physikal. Z.* 7, (1906) 163; *C.-B.* **1906**, 1, 1080). — RUHMER bezeichnet diese Erscheinung, die sich, wenn auch in viel geringem Maße, ja auch bei plötzlicher Beleuchtung zeigt (vgl. oben), als eine „*Trägheit der Selenzellen*". Diese Trägheit ist bei Benutzung der Selenzellen, insbesondere zu Lichttelephonie, wo es sich, den Schwingungen der Sprachlaute entsprechend, um sehr schnelle Widerstandsänderungen (bis zu 2000 in der Sekunde) handelt,

sehr hinderlich. Die RUHMER'schen Zellen erlangen schon wenige Minuten nach greller Beleuchtung ihren vollen Dunkelwiderstand wieder. Anderseits braucht man nicht nach jeder Beleuchtung der Zelle bis zur Annahme ihres Dunkelwiderstandes zu warten; für die meisten Anwendungen genügen auch kleinere Widerstandsschwankungen, die von einer guten Selenzelle innerhalb sehr kurzer Zeitintervalle tatsächlich vollzogen werden. RUHMER.

Vgl. Einfluß des Lichtes auf das elektrische Leitvermögen des metallischen Se, S. 734. — Zahlenangaben über die Empfindlichkeit verschiedener Selenzellen vgl. bei den einzelnen Darstellungsmethoden.

Ein einheitliches Maß für die Empfindlichkeit der Selenzellen gibt es zurzeit noch nicht. Wohl wird dafür allgemein die Aenderung des Widerstandes gegen den elektrischen Strom bei absoluter Dunkelheit und bei Beleuchtung angenommen, allein über die Intensität der Beleuchtung fehlt es an einer Vereinbarung. Während verschiedene Forscher den Widerstand bei einer Beleuchtung mittels einer Normalkerze aus 1 m Entfernung (1 Lux) bestimmen, messen ihn andere im grellen Sonnenschein (60000 Lux). RUHMER führt die Prüfung der Zellen mit einer sechszehnkerzigen Glühlampe bei Beleuchtung aus verschiedener Entfernung aus, indem er die entsprechenden Widerstände bestimmt und die Abhängigkeit des Widerstandes von der Beleuchtung graphisch darstellt. Den Quotienten der Widerstandszahlen, welche sich bei Dunkelheit in ausgeruhtem Zustande und Beleuchtung aus nächster Nähe (ca. 20000 Lux) ergeben, nennt er die *Empfindlichkeit* der Zelle. RUHMER.

β) Einfluss der Temperatur. — Vgl. Einfluß der Temp. auf die elektrische Leitfähigkeit des metallischen Selens, S. 733. — Bei Temperaturänderung gehen BIDWELL'sche Zellen (vgl. S. 739) mit eingeschmolzenen Elektroden einem Widerstandsmaximum entgegen, indem der Widerstand bei direkter Erwärmung zuerst wächst und dann abnimmt. Das Maximum liegt bei ziemlich niedriger Temp. (ca. 14 bis 30°). Eine Zelle, deren Widerstand bei gewöhnlicher Temp. 110000 Ω betrug, zeigte bei —6° einen solchen von 49000 und bei +115° nur von 18000 Ω. Bei Zellen mit angepreßten Elektroden fällt der Widerstand stetig mit steigender Temp. BIDWELL. — Vgl. ferner den Nachtrag.

γ) Art der Stromleitung. — ADAMS u. DAY (*Proc. Roy. Soc.* 25, (1877) 113; *J. B.* **1876**, 123) erklären die elektrische Leitungsfähigkeit des Se für elektrolytisch (Aenderung der molekularen Struktur), weil der Widerstand der Selenzelle um so geringer wird, je größer die elektromotorische Kraft der Batterie ist, und weil dem Durchgange eines Batteriestromes, sobald die Batterie geöffnet wird, stets ein Polarisationsstrom in entgegengesetzter Richtung folgt (vgl. unter 3, S. 737). Ein wesentlicher Teil des Widerstandes hat seinen Sitz in den Grenzschichten des Se an den Zuleitungsflächen, indem diese Grenzschichten durch den Strom elektrolytisch verändert werden (vielleicht wird das metallische Se von dem kristallinischen getrennt und dadurch in kristallinisches oder amorphes verwandelt). ADAMS; ADAMS u. DAY. — Nach SABINE (*Phil. Mag.* [5] 5, (1878) 401; *J. B.* **1878**, 145) hängt der Widerstand des kristallinischen, durch Erhitzen auf 200° erhaltenen Se wesentlich von der Art der Zuleitung ab; auch der Mangel an Homogenität ist von großem Einfluß. Durch Temperaturerhöhung wird der Widerstand im Inneren, wie an den Verbindungen ungefähr in gleichem Maße vergrößert (vgl. unter β), oben). Den Sitz der von ADAMS u. DAY beobachteten Widerstandsänderung bei Stromumkehr fand auch SABINE in den Verbindungsstellen (vgl. S. 737).

Auch nach BIDWELL (*Chem. N.* **51**, (1883) 261 u. 310; *Phil. Mag.* [5] **20**, (1885) 178; **31**, (1891) 250; **40**, (1895) 233; *Ber.* **18**, (1885) R. 695; *Wied. Ann. Beibl.* **15**, (1891) 361; *J. B.* **1891**, 299; **1895**, 533) ist die Stromleitung elektrolytisch, aber bedingt durch die Ggw. von Seleniden oder überhaupt von Verunreinigungen, so daß an der Kathode Metall, an der Anode amorphes Se niedergeschlagen wird, welches sich mit dem Elektrodenmaterial wieder zu Seleniden vereinigt. Der Widerstand des Se hängt nämlich zum großen Teil von der Natur des Metalls, aus welchem die

Elektroden gefertigt sind, ab und ist bedeutend größer, wenn das Se nicht mit Metallen in Berührung gebracht worden ist; außerdem verbindet sich Se sehr leicht mit Metallen. — Hierdurch wird auch die Vergrößerung der Leitungsfähigkeit beim Belichten erklärt, indem unter dem Einfluß des Lichtes die B. von Seleniden beim Berühren von Se mit den Elektroden begünstigt wird; ferner die Tatsache, daß die Zellen allmählich an Widerstand und Empfindlichkeit verlieren, indem durch das allmählich gebildete Selenid im Element Kurzschluß veranlaßt wird. Solche Zellen erlangen nach Durchsendung eines starken Stromes ihre früheren Eigenschaften wieder. Bidwell. — In ähnlicher Weise führt Graham Bell (*Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, (1880) 399; *Pharm. J.* [3] **11**, (1881) 272; *J. B.* **1880**, 193) bei Konstruktion seines Photophons den schwachen Widerstand der von ihm angewandten Kombination Cu-Se auf die B. des gut leitenden CuSe zurück. — Nach Schuller (*Wied. Ann.* **18**, (1883) 319) enthält das käufliche Se des Handels stets geringe Mengen von Cu und Pb, welche seine Leitfähigkeit erhöhen. — Dagegen bemerkt Clark (*Chem. N.* **51**, (1885) 261; *J. B.* **1885**, 249), daß, während in den Schwefelzellen (vgl. d. Bd. S. 362) sich die Sulfide von Cu und Ag bilden, welche elektrolytisch leiten, die entsprechenden Selenverbb. metallische Leitungsfähigkeit besitzen, so daß die Frage, welcher Art die Einw. des Lichtes auf die Leitfähigkeit ist, noch offen bleibt. — Nach Pfund (*Phil. Mag.* [6] **7**, (1904) 26; *C.-B.* **1904**, 1, 338) wird die Empfindlichkeit der Selenzellen nicht von dem Metall im Selenid bestimmt; vielmehr wird das Se durch Bestrahlung in einen allotropen Zustand versetzt, welcher der elektrolytischen Wanderung der Bestandteile des Selenides geringeren Widerstand entgegensetzt; bei Verdunklung tritt rasch Rückverwandlung in die frühere Form ein. — Aus dem analogen Verhalten seiner mit Kohlefäden als Zuleitung für den elektrischen Strom konstruierten Zellen (vgl. S. 739, unten) schließt Berndt (*Physikal. Z.* 5, (1904) 121; *C.-B.* **1904**, 1, 915), daß die Widerstandsabnahme bei Belichtung nicht auf chemische Vorgänge zurückgeführt werden kann, da Kohlenstoff sich mit Se nicht, wie die Metallzuleitungsdrähte, zu Seleniden verbindet. — Bei der Herstellung der Präparate von Weidert (vgl. S. 735 und S. 739) war die B. von Seleniden ausgeschlossen, da die Pt-Drähte erst nach dem Erkalten des Se an den Enden angebracht wurden; also kann die Lichtempfindlichkeit keine chemischen Ursachen haben. Weidert (*Wied. Ann.* [4] **18**, (1905) 811; *C.-B.* **1906**, 1, 316). — Die Lichteinw. wird durch das Se selbst, nicht durch Selenide verursacht. Es handelt sich um eine „*allotropische Dissoziation*“ des Se (vgl. S. 735). Hesehus (*Physikal. Z.* 7, (1906) 163; *C.-B.* **1906**, 1, 1080).

δ) *Verschiedenes.* — Siemens (*Ber. Berl. Akad.* **1885**, 147; *J. B.* **1885**, 248) fand an Selenzellen von Fritts (vgl. S. 738, unten) eine eigentümliche elektromotorische Wrkg., indem die untersuchte Platte keine Lichtempfindlichkeit zeigte, aber einen dauernden Strom gab, wenn die Metallplatte einerseits, das Goldblatt anderseits mit einem Galvanometer verbunden wurde. — Nach Chabot (*Physikal. Z.* 5, (1904) 103; *C.-B.* **1904**, 1, 705) wirken Selenzellen bei Durchsendung eines Stromes auf die photographische Platte. Bei Wiederholung dieser Versuche mit seinen Selenzellen mit Kohlefäden (vgl. S. 739, unten) konnte Berndt (*Physikal. Z.* 5, (1904) 289; *C.-B.* **1904**, 2, 6) keine Einw. beobachten.

ε) *Anwendung von Selenzellen* s. S. 748.

VIII. *Allgemeine physikalische Eigenschaften des Selens.* — Löslichkeit, spez. Wärme, Umwandlungswärme, Schmelzpunkt, Beziehungen der einzelnen Modifikationen zueinander, elektrische Eigenschaften usw., auch näheres über spezifisches Gewicht vgl. bei den einzelnen Modifikationen.

1. *Spezifisches Gewicht und Atomvolumen.* — Als Mittelwerte gibt Saunders (*J. of Phys. Chem.* 4, (1900) 423) für das spez. Gewicht der verschiedenen Modifikationen (näheres s. bei diesen) die nachfolgenden Zahlen; aus ihnen berechnen sich unter Zugrundelegung des Atomgewichtes

79.2 (vgl. S. 746) die nachstehenden Werte für die entsprechenden Atomvolumina:

Modifikation	Spez. Gew.	Atomvolumen
Selen, flüssig { amorph	4.26 } 4.27	18.59 } 18.55
Selen, flüssig { glasig	4.28 }	18.50 }
Selen, rot, kristallisiert	4.47	17.72
Selen, metallisch	4.80	16.50

Der Quotient $\frac{\text{Atomvolumen}}{\text{Atomgewicht}} = \frac{1}{\text{D.}}$ beträgt für amorphes Se = 0.2355 bis 0.2333 (D. = 4.245 bis 4.286); für kristallisiertes Se = 0.2085 bis 0.2081 (D. = 4.796 bis 4.805), = 0.208 (D. = 4.808). DONATH u. MAYRHOFER (*Ber.* **16**, (1883) 1588). — Densitätszahl: 7. GROSHANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 236; *J. B.* **1885**, 53).

2. *Härte.* — Nach MOHS = 2.0.

3. *Optisches.* a) *Brechungsindex; Dispersionsvermögen; Atomrefraktion; magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes.* — Nach SIRKS (*Pogg.* **143**, (1871) 429; *J. B.* **1871**, 151) beträgt der *Brechungsindex* n:

Linie:	A	a	B	C	c	D
n:	2.654	2.692	2.730	2.787	2.857	2.98. —

n (für $\lambda = 0.00075$) : 2.6; n (für $\lambda = 0.00050$) : 3.13 (der höchste beobachtete Wert); n (für $\lambda = 0.00040$) : 2.9. WOOD u. PFUND (*Phil. Mag.* [6] **3**, (1902) 607; *C.-B.* **1902**, 2, 95). — n für die B-Linie: 2.6550. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 5; *J. B.* **1877**, 192). — Das *Dispersionsvermögen* der Strahlen A bis C $\frac{n_C - n_A}{n_A - 1}$ ist $6\frac{1}{2}$ mal, $n_C - n_A$ ist 14 mal größer als bei CS_2. SIRKS. — *Atomrefraktion* nach ZOPPELLARI (*Atti dei Linc.* [5] **3**, II, 330; *Gazz. chim. ital.* **24**, (1894) II, 346; *J. B.* **1894**, 157):

	Linie H_α		Linie D	
	n-Formel	n^2-Formel	n-Formel	n^2-Formel
festes Se	30.36	11.77	—	—
$Se(C_2H_5)_2$	19.70	10.93	19.56	10.94
$Se_2(C_2H_5)_2$	21.45	11.73	21.57	11.82
Selenoxen (SeC_6H_8)	18.81	10.94	19.33	11.18
H_2SeO_4 (41.8112 %*)	15.85	8.87	16.25	9.22
„ (27.334 %)	15.64	8.74	15.85	9.00
H_2SeO_3 (22.9711 %)	15.67	8.92	15.95	9.12
„ (30.593 %)	15.90	9.91	16.09	9.19
SeCNK (32.7722 %)	25.49	15.34	25.79	15.30
„ (43.5497 %)	25.00	14.84	25.30	15.04

*) Die %-Zahlen beziehen sich auf wss. Lsgg.

Die *magnetische Polarisationsebene des Lichtes* R beträgt für die B-Linie = 10.960; $v = \frac{R}{n^2(n^2-1)} = 0.255$ (wenn n = 2.6550; vgl. oben). BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 5; *J. B.* **1877**, 192).

b) *Absorption; Extinktions-Koeffizient; Oberflächenfarbe.* — Eine dünne Schicht von Se läßt nur die ultraroten und roten Strahlen von geringer Brechbarkeit durch und isoliert daher die Wärmestrahlen von den leuchtenden und chemischen Strahlen. VAN ASSCHE (*Compt. rend.* **97**, (1883) 838; *J. B.* **1883**, 250). — Zeigt starke Absorption von der D-Linie bis weit ins Ultraviolette hinein (vgl. Absorptionsspektrum, S. 744). — Der *Extinktionskoeffizient* steigt mit abnehmendem λ. — Die *Oberflächenfarbe* wechselt bei Vergrößerung des Einfallwinkels von Grünlichweiß durch Blau zu Tiefviolett

Sie tritt am stärksten hervor, wenn der Einfallswinkel dem Polarisationswinkel nahe kommt. WOOD u. PFUND.

c) *Spektrum.* — Das Spektrum des Se zeigt auf sehr hellem Untergrunde zahlreiche Lichtlinien in Blau und Grün in fast gleichem Abstande voneinander. WERTHER (*J. prakt. Chem.* 88, (1863) 180; *J. B.* **1863**, 235). — Se gibt zwei Spektren: ein Spektrum erster Ordnung (Bandenspektrum) und ein Spektrum zweiter Ordnung (Linienspektrum). PLÜCKER u. HITTORF (*Proc. Roy. Soc.* **13**, (1864) 153; *Phil. Mag.* [4] 28, (1864) 64; *J. B.* **1864**, 111). Vgl. auch CIAMICIAN (*Anz. Wien. Akad.* **1880**, 138).

α) *Bandenspektrum* oder *Spektrum erster Ordnung.* — Wird erhalten durch schwache elektrische Entladungen oder durch Verflüchtigung von Se in der H- oder Leuchtgasflamme. Se zeigt (zum Unterschied von S, vgl. d. Bd. S. 362) schon beim Verbrennen an der Luft ein Spektrum erster Ordnung. SALET (*Compt. rend.* **73**, (1871) 742). — Se steht seinem Spektrum nach zwischen S und Te; das Spektrum ist breiter als das Bandenspektrum von S; erstreckt sich über 106 Mikrometerteilstriche. Zeigt zwei Maxima der Lichtstärke: zwei gelbgrüne Streifen auf zweidrittel der Entfernung DE von E und zwei blaue Streifen, heller als die übrigen, etwas links von der G-Linie. DITTE (*Compt. rend.* **73**, (1871) 622; *J. B.* **1871**, 170). — Die Wellenlängen der Strahlen liegen bei dem durch elektrische Entladungen erzeugten Bandenspektrum zwischen 587 und 483, bei dem durch Verbrennung erzeugten zwischen 565 und 461. Im elektrischen Spektrum kommen meist die von DITTE beobachteten Linien zweiter Ordnung vor. SALET. — Se zeigt beim Erhitzen auf einem Cyanitblättchen im Knallgasgebläse eine Reihe schmaler Banden mit engen Zwischenräumen. HARTLEY (*Phil. Trans. Roy. Soc. London* **105**, 161; nach *J. B.* **1893**, 149).

β) *Linienspektrum oder Spektrum zweiter Ordnung.* — Wird erhalten, indem man Flaschenentladungen durch eine mit Se-Dämpfen beschickte Geißlerröhre übergehen läßt, BERNDT (*Wied. Ann.* [4] **12**, (1903) 1115); beim Ueberschlagen eines Induktionsfunkens, erzeugt mit starkem Kondensator, zwischen zwei Mineralstücken oder zwischen zwei mit geschmolzenem Se bedeckten Platindrähten. DE GRAMONT (*Compt. rend.* **120**, (1895) 778; *J. B.* **1895**, 533); BERNDT. — Hierbei ist zu beachten, daß man die Platindrähte von geeigneter Stärke wählt; zu dünne Drähte erhitzen sich zu stark und das Se schmilzt ab; zu starke werden nicht warm genug, und es bildet sich kein Se-Dampf. Am geeignetsten sind Drähte von 1.2 mm Durchmesser bei einem Induktionsapparat, welcher, mit dem Strom von fünf Akkumulatoren gespeist, etwa 20 cm lange Funken gibt, und einer parallel geschalteten Kapazität von ungefähr 0.013 Mikrof. BERNDT. — EXNER u. HASCHEK (*Ber. Wien. Akad.* **110**, (1901) 964) haben mit einem Hochspannungstransformator keine Funken zwischen Selenelektroden erhalten können. — Aufzählung der im sichtbaren Teil des Linienspektrums beobachteten Linien vgl. DE GRAMONT; Beschreibung des ultravioletten Funkenspektrums vgl. BERNDT.

Bei der Entladung in Geißler'schen Röhren unter dem Einfluß eines starken Magneten verliert das Spektrallicht des Se an Intensität bis zum Verschwinden. CHAUTARD (*Compt. rend.* **79**, (1874) 1123; *J. B.* **1874**, 153). — DE GRAMONT (*Compt. rend.* **119**, (1894) 71) hat in dem Spektrum des gewöhnlichen, als rein geltenden, käuflichen Se die α- und β-Gruppe des S und Arsenstrahlen gefunden. Später erkannte DE GRAMONT (*Compt. rend.* **127**, (1898) 866; *J. B.* **1898**, 128) daß die im Selenspektrum aufgeführten drei grünen Linien 521.7, 515.3 und 510.5 nicht dem Se eigentümlich sind, sondern von Verunreinigungen des Se in den meisten Mineralien durch Cu herrühren. — Daselbst siehe auch: *Dissoziationsspektrum* geschmolzener Se-Verbb.

Ueber *Serienspektrum*, welches analog wie bei S entsteht (s. d. Bd. S. 364), vgl. RUNGE u. PASCHEN (*Wied. Ann.* **61**, (1897) 678). — Vgl. auch EDER u. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* **67**, (1900) 97; *C.-B.* **1898**, 2, 246).

γ) *Absorptionsspektrum.* — Se, bei 700° in trockener Atmosphäre von CO_2 verdampft, absorbiert in einer Schicht von 25 cm alle Strahlen vom Violett bis zum Rot bei C, ohne daß während der mit der Verdampfung fortschreitenden Auflösung dunkle Linien wahrzunehmen wären. Der überhitzte Dampf läßt das Spektrum wieder erscheinen mit Liniengruppen im Blau und Violett. Die Aehnlichkeit mit dem Absorptionsspektrum von SeO_2 rührt nicht von etwa vorhandenem SeO_2 her. GERNEZ (*Compt. rend.* **74**, (1872) 1190;

J. B. **1872**, 139). — Bei höherer Temp. im Knallgasgebläse entsteht ein *cannelliertes* Spektrum. LOCKYER u. ROBERTS (*Proc. Roy. Soc.* **23**, (1875) 344; *J. B.* **1875**, 125).

EVERSHED (*Phil. Mag.* [5] **39**, (1895) 460; *J. B.* **1895**, 220) beobachtete ein *kontinuierliches Emissionsspektrum*, das von dem Absorptionsspektrum erheblich verschieden war.

4. *Magnetische Eigenschaften.* — Ist diamagnetisch. CARNELLEY (*Chem. N.* **40**, (1879) 183; *Ber.* **12**, (1879) 1958). — Atommagnetismus $K = -0.001 \times 10^{-6}$. MEYER (*Monatsh.* **20**, (1899) 369).

5. *Verhalten gegen Röntgenstrahlen.* — Sehr wenig durchlässig. MESLANS (*Compt. rend.* **122**, (1896) 309; *J. B.* **1897**, 235).

6. *Wärmeleitungsvermögen.* — Se leitet nach BERZELIUS die Wärme nicht. Vgl. dagegen bei den einzelnen Modifikationen, S. 718 und 732.

7. *Siedepunkt.* — Se siedet unter der Glühhitze, BERZELIUS; etwas unter 700°, MITSCHERLICH; zwischen 676 und 683°, CARNELLEY u. WILLIAMS (*Ber.* **12**, (1879) 1360; *Chem. N.* **39**, (1879) 286); zwischen 664 und 666° bei 760 mm Druck, TROOST (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1508; *Ber.* **15**, (1882) 1751); im Mittel bei 688°, LE CHATELIER (*Compt. rend.* **121**, (1895) 325); bei $690^0 + \frac{H - 760\text{ mm}}{10\text{ mm}}$ (H = Druck in mm Hg in der Nähe des Normaldruckes). BERTHELOT (*Compt. rend.* **134**, (1902) 705; *C.-B.* **1902**, 1, 1043). — Ist im Vakuum sehr leicht sublimierbar. SCHULLER (*Wied. Ann.* **18**, (1883) 317; *J. B.* **1883**, 131). — Destilliert im Vakuum des Kathodenlichtes bei 380° (äußere Heiztemp.), KRAFFT, KÜCH u. HAAGEN (*Ber.* **36**, (1903) 1690; *C.-B.* **1903**, 2, 183); im Vakuum des Kathodenlichtes (0 mm) bei ca. 310° (Steighöhe der Dämpfe ca. 60 mm). KRAFFT u. MERZ (*Ber.* **36**, (1903) 4344; *C.-B.* **1904**, 1, 426). — Die Summe l + s (l = Verdampfungswärme, s = Schmelzwärme) beträgt 29.190 Kal. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **133**, (1901) 513).

8. *Selendampf.* — Der Dampf riecht nicht nach Rettig; er ist dunkler gelb als Chlor, heller gelb als Schwefeldampf; er verdichtet sich in engen Gefäßen zu metallisch glänzenden Tropfen, in weiten zu scharlachroten Blumen, an der Luft zu rotem Nebel. BERZELIUS.

9. *Dampfdichte; Molekulargrösse.* — DD., gefunden bei 860° = 7.67, bei 1040° = 6.37, bei 1420° = 5.68 (ber. für Se_2 = 5.50); der Selendampf enthält also erst bei etwa 1400° zweiatomige Moleküle. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. TROOST (*Ann. Chim. Phys.* [3] 58, (1860) 257; *Bull. soc. chim.* **5**, 434; *Compt. rend.* **56**, (1863) 891; *J. B.* **1863**, 17). — DD. bei 1750 und 1800° = 5.54 (ber. für Se_2 = 5.53). BILTZ (*Ber. Berl. Akad.* **5**, (1896) 91; *Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 385; *J. B.* **1896**, 6). — Aus Untersuchungen über die Dampfdichte der Arsenselenide nimmt SZARVASY (*Magy chem. Farm.* **2**, 34; *Ber.* **30**, (1897) 1244) schon bei 900 bis 950° zweiatomige Se-Moleküle an, die BILTZ auch noch bei ca. 1800° beobachtet hat; die Dichte ist also von 900 bis 1800° konstant. — DD. wurde von VAUBEL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 58, (1860) 273) zu Se_2 bis Se_3 gefunden. Die Molekulargröße für das Flüssigkeitsmolekül berechnet sich in der Nähe des Sdp. zu Se_3. VAUBEL (*J. prakt. Chem.* [2] **57**, (1898) 347). — Molekulargewicht des festen Se, gefunden aus Schmelzpunktsdepressionen von Phosphor, der in geschmolzenem Zustande Se aufnimmt, Se_8. BECKMANN (*Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 609; *J. B.* **1897**, 183). — Vgl. ferner den Nachtrag.

IX. *Wertigkeit.* — Se tritt zwei-, vier- und sechswertig auf. Die Zwei- und Vierwertigkeit folgt aus Herstellung der Verbb. $Se(C_2H_5)_2$ und $Se(C_2H_5)_3OH$. PIEVERLING (*Ber.* **9**, (1876) 1469); vgl. auch JACKSON (*Ann.* **179**, (1875) 1). — Sechswertig ist Se außer in H_2SeO_4 usw. auch in verschiedenen organischen Verbb. Vgl. POPE u. NEUVILLE (*J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 1552).

X. *Atomgewicht.* — In neuerer Zeit fand J. MEYER (*Ber.* **35**, (1902) 1591; *Habilitationsschrift, Breslau,* **1903**; *C.-B.* **1902**, 1, 1265; **1903**, 2, 480) durch Elektrolyse von Ag_2SeO_3 bei Ggw. von KCN und Wägung des abgeschiedenen Ag als Mittel aus fünf Be-

stimmungen: 79.21. — LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 555; *J. B.* **1898**, 408) erhielt durch Ueberführung von Ag_2SeO_3 in AgCl die auf O = 16 bezogenen Zahlen: 79.263 und 79.326, durch Reduktion des AgCl: 29.277 und 79.369; durch Reduktion von Ammoniumselenbromid mittels Hydroxylamin und Wägung des gefällten Se: 79.226 und 79.367; Mittelwert: 79.314. — Eine Wiederberechnung aus allen älteren vertrauenswerten Bestimmungen durch CLARKE (*Am. Chem. J.* **3**, (1881) 263; *Phil. Mag.* [5] **12**, (1881) 101; *J. B.* **1881**, 7) führte zu den Durchschnittswerten: 78.797 (H = 1) und 78.978 (O = 16). — PETTERSSON u. EKMAN (*Ber.* **9**, (1876) 1210; *Bull. soc. chim.* [2] **27**, (1877) 205; *J. B.* **1877**, 21) erhielten durch Erwärmen von Ag_2SeO_3 und Wägung des ausgeschiedenen Ag im Mittel: 79.01; durch Reduktion eines bestimmten Gewichtes von wasserfreiem SeO_2 durch SO_2 und Wägung des reduzierten Se: 79.08. — DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 186; *J. B.* **1859**, 5) fand durch sieben Synthesen von $SeCl_4$ (für Cl = 35.5): 79.20 bis 79.66, im Mittel 79.46 [aus den analytischen Angaben berechnet: 79.14 bis 79.84, im Mittel 79.49]; für Cl = 35.457 (nach STAS): 79.36 [79.40]. — ERDMANN u. MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 193; *J. B.* **1852**, 293) erhielten durch drei Analysen von HgSe (für Hg = 200): 78.78 bis 78.84, im Mittel 78.81. — SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* **6**, (1851) 214; *J. B.* **1851**, 318) fand in nicht näher angegebener Weise: 78.6. — Dieselbe Zahl glaubte SACC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 119; *J. B.* **1847** u. **1848**, 378) aus seinen Versuchen ableiten zu können, welche wenig übereinstimmende Zahlen von 78.0 bis 79.2 (bei den von der Berechnung ausgeschlossenen noch größere Abweichungen bis 81.0) ergeben hatten. — BERZELIUS (*Pogg.* **8**, (1826) 21) fand durch Synthese von $SeCl_4$: 79.12, oder (für Cl = 35.457 berechnet): 79.23.

Chronologische Uebersicht der Atomgewichtsbestimmungen und -berechnungen.

Atomgewicht	Bezogen auf	Beobachtet bzw. festgestellt von
79.23	Cl = 35.457	BERZELIUS (*Pogg.* **8**, (1826) 21).
78.6	O = 16	SACC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 119; *J. B.* **1847** u. **1848**, 378).
78.6	O = 16	SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* **6**, (1851) 214; *J. B.* **1851**, 318).
78.81	Hg = 200	ERDMANN u. MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 193; *J. B.* **1852**, 293).
79.46	Cl = 35.5	DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 186; *J. B.* **1859**, 5).
79.36	Cl = 35.457	DUMAS.
79.08		PETTERSSON u. EKMAN (*Ber.* **9**, (1876) 1210; *Bull. soc. chim.* [2] **27**, (1877) 205; *J. B.* **1877**, 21).
78.797	H = 1	ber. aus früheren Bestimmungen. CLARKE (*Am. Chem. J.* **3**, (1881) 263; *Phil. Mag.* [5] **12**, (1881) 101; *J. B.* **1881**, 7).
78.978	O = 16	
79.314	O = 16	LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 555; *J. B.* **1898**, 408).
79.21	O = 16	J. MEYER (*Ber.* **35**, (1902) 1591; *Habilitationsschrift, Breslau*, **1903**; *C.-B.* **1903**, 2, 480).
79.2	O = 16	*Internationale Atomgewichtstabelle* **1907**.

XI. *Allgemeine chemische Eigenschaften des Selens.* — Se gleicht seinem chemischen Charakter nach dem S und steht zwischen S und Te.

1. *Verhalten gegen Metalloide und Metalle.* — Se verbindet sich direkt mit H, O, Fl, Cl, Br, J, S; direkt oder indirekt mit C, N, P, As und mit allen Metallen (vielleicht mit Ausnahme von Au). Se und Metalle: S. 753; ferner bei den einzelnen Metallen; Se und H: S. 748; Se und O: S. 756 (daselbst auch Verbrennung des Se an der Luft und Verhalten gegen Ozon). — Verbb. mit den übrigen Metalloiden vgl. bei den betreffenden Elementen.

2. *Verhalten gegen H_2Se.* — Se absorbiert im geschmolzenen Zustande beträchtliche Mengen H_2Se, die beim Abkühlen wieder entweichen („Spratzen", DITTE). Infolgedessen zeigt vorher im H erhitztes Se unter dem Mikroskop runde Höhlungen mit glänzenden Wandungen, die H_2Se enthalten, während an der Luft geschmolzenes und erkaltetes Se vollkommen homogen und glänzend ist. Pulverisiert man in H erhitztes Se unter W., so färbt sich

dieses an der Luft rot, indem der Luftsauerstoff aus dem frei gewordenen H_2Se rotes Se abscheidet. Die Menge desselben betrug bei 8 g Se, welches 8 Stunden auf 678° erhitzt wurde, 7 mg. PÉLABON (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1292; *C.-B.* **1893**, 2, 189).

3. *Verhalten gegen H_2O; gegen H_2O_2.* — Wird von W. selbst bei 160° nur unmerklich angegriffen. CROSS u. HIGGIN (*Ber.* **12**, (1879) 847). Vgl. S. 717, 721 und 750. — H_2O_2 löst Se in fein verteiltem Zustande unter B. von H_2SeO_4. FONZES-DIACON (*These de doctorat. Paris*, **1901**).

4. *Verhalten gegen Schwefelverbindungen.* — Se absorbiert in der Kälte Dämpfe von SO_3 unter Bildung von $SeSO_3$. Vgl. daselbst. — Die sämtlichen Modifikationen des Se lösen sich in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. Vgl. bei H_2SO_4, S. 537, oben; ferner bei $SeSO_3$. — S_2Cl_2 wird von Se zersetzt. KRAFFT u. STEINER (*Ber.* **34**, (1901) 560). Diese Rk. entspricht den von BERTHELOT (*Thermochemie* **1897**) gegebenen thermischen Daten: Se (amorph), $Cl_2 = Se_2Cl_2$ . . . + 22.15 Kal.; S (okt.) + $Cl_2 = S_2Cl_2$ . . . + 17.66 Kal. Anderseits wird SeO_2 bei 110° in geschlossenen Röhren von S zerlegt, vgl. bei SeO_2, S. 758. — Wirkt bei hoher Temp. auch auf SFl_6 zersetzend ein. MOISSAN u. LEBEAU. — Se ist in Alkalisulfiden l.; durch kombinierte Einw. von Se und Sb auf Alkalisulfide erhält man Schwefelselenantimonite. POUGET (*Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 508; *C.-B.* **1900**, 1, 90).

5. *Verhalten gegen KOH.* — Se löst sich in KOH kathodisch auf als Polyselenion Se_x''; der Zahlenwert von x schwankt; als Maximum wurde 4.4 erhalten. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 813; *C.-B.* **1906**, 1, 2). — Nach MÜLLER u. NOWAKOWSKI (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 931; *C.-B.* **1906**, 1, 213) geht Se im Mittel 0.7 wertig an der Kathode in Lsg.; bei der Wägung der Se-Kathode (auf Pt aufgeschmolzen) müssen besondere Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden. — Vgl. ferner den Nachtrag.

6. Vermag in vielen organischen Verbb. den Schwefel zu vertreten. — Se ruft in Nesselfasern intensive Färbung und Pleochroismus hervor. AMBRONN (*Z. f. wiss. Mikrosk.* **22**, (1906) 349; *C.-B.* **1906**, 1, 221). Ueber Einw. von CBr_4 vgl. BARTEL (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 810; *C.-B.* **1906**, 2, 948 und bei Se und C.

7. Vgl. Nachtrag.

XII. *Physiologische Wirkung.* — Metallisches Se wirkt nicht giftig, Na_2SeO_3 und Na_2SeO_4 dagegen sehr. Doch treten die Vergiftungserscheinungen nach Eingabe von Na_2SeO_3 viel früher und heftiger auf als nach Vergiftung mit Na_2SeO_4. Dieses wirkt also erst nach Reduktion zu Na_2SeO_3 giftig. Große Analogie mit Te und As. CZAPEK u. WEIL (*Arch. exp. Path.* **32**, 438; *C.-B.* **1893**, 2, 1098). Vgl. bei H_2Se, S. 756; bei SeO_2, S. 766; bei H_2SeO_4. — Einfluß auf den Stoffwechsel: MODICA (*Ann. Chim. Farm.* **25**, 145; *C.-B.* **1897**, 1, 1129). — Se-Verbb. werden durch gewisse Schimmelpilze zersetzt unter Auftreten eines skatol- oder merkaptanähnlichen Geruches. ROSENHEIM (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 138; *C.-B.* **1902**, 2, 231).

XIII. *Analytisches.* A. *Nachweis.* 1. *Geruch.* — Gibt bei mäßigem Erwärmen charakteristischen Rettiggeruch und verbrennt dann mit blauer Flamme. Vgl. S. 756. — 2. *Flammenreaktion.* — Se und Selenverbb. färben die Flamme des Bunsenbrenners rein kornblumenblau und geben in der Reduktionsflamme auf kaltem Porzellan ziegelroten, in der Oxydationsflamme weißen, mit rauchender Jodwasserstoffsäure braun, mit $(NH_4)_2S$ gelb bis orangerot werdenden Beschlag, mit Soda auf dem Kohlenstäbchen Na_2Se, welches Ag schwärzt und mit HCl H_2Se-geruch gibt. BUNSEN (*Ann.* **128**, (1866) 257; *J. B.* **1866**, 778). — Se erteilt der Wasserstoffflamme eine fahlblaue Färbung. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **1876**, 295; *J. B.* **1876**, 975). — 3. *Mit konz. H_2SO_4.* — Se löst sich in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. Vgl. bei $SeSO_3$. — Nachweis geringer Mengen von Se in H_2SO_4 vgl. bei Reinigung von H_2SO_4, d. Bd. S. 500.

Spektralanalytischer Nachweis in Mineralien vgl. DE GRAMONT (*Compt. rend.* **120**, (1895) 778; *Ber.* **28**, (1895) R. 320); — Nachweis im S vgl. STEEL (*Chem. N.* **86**, (1902) 135; *C.-B.* **1902**, 2, 1014).

B. *Bestimmung.* — Den Gehalt an freiem Se bestimmt man durch Ueberführung in H_2SeO_3 mittels HNO_3 oder Königswasser, Verjagen der letzten Spuren von HNO_3, Fällung mittels der bei H_2SeO_3 angegebenen Reduktionsmittel usw. Vgl. bei H_2SeO_3, S. 707 und Nachtrag.

Bestimmung in Legierungen und Mineralien vgl. BAYLEY (*J. Chem. Soc.* **1886**, 735; *Ber.* **20**, (1887) R. 23); — in organischen Verbb. vgl. FRERICHS (*Arch. Pharm.* **240**, (1902) 656; *C.-B.* **1903**, 1, 418); LYONS u. SHINN (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 1087; *C.-B.* **1903**, 1, 197).

XIV. *Anwendung.* — Das metallische Se spielt bei verschiedenen physikalischen Apparaten eine große Rolle: SIEMENS (*Pogg.* **156**, (1875) 334; *Dingl.* **217**, (1875) 61; *aus Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiss, Sitzungsber. vom 7. Juni 1875*) hat mit diesem Se die Konstruktion eines elektrischen Photometers begründet; — GRAHAM BELL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, (1880) 399; *Pharm. J.* [3] **11**, (1881) 272; *J. B.* **1880**, 193) die seines Photophons. — Ueber Anwendung in bezug auf das Photophon und die Telephotographie vgl. ferner BREGUET (*Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, (1880) 560; *J. B.* **1880**, 193); BIDWELL (*Pharm. J.* [3] **11**, (1881) 1033; *Chem. N.* **44**, (1881) 1, 18; *J. B.* **1881**, 96). — Anwendung in der Radiophonie vgl. MERCADIER (*Compt. rend.* **92**, (1881) 705 u. 1407; *J. B.* **1881**, 97 u. 137); ANCEL (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 695; *J. B.* **1903**, 144). — Bedeutung des Se für die Elektrotechnik: Selenphotometer, Teleradiophonie, Fernphotographie, Fernseher, Selentelegraphie, Relaisexperimente (automatische Laternenanzünder u. a.); Telephonie ohne Draht (Photophon, sprechende Bogenlampe, Flammentelephonie, Photographophon, Lichttelephonie) vgl. RUHMER (*Das Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik, Berlin 1902*).

Se dient ferner im allgemeinen zu Darst. seiner chemischen Verbb. — Findet sehr verbreitete Verwendung als glasiges Se oder als Alkaliselenit zum Violettfärben von Glas. Ueber Anwendung in der Gastechnik vgl. RAUPP (*J. f. Gasbel.* **49**, (1906) 603; *C.-B.* **1906**, 2, 641).

SELEN UND WASSERSTOFF.

Selenwasserstoff, H_2Se.

Gasförmiger und wäßriger H_2Se: BERZELIUS. Vgl. Literatur bei Selen, S. 705.
DITTE. *Am. Chemist* **1872**, 3, 204; *Ann. sc. Ec. norm.* [2] **1**, (1872) 302; *Ber.* **5**, (1872) 387; **9**, (1876) 1432.
PÉLABON. *Compt. rend.* **116**, (1893) 1292; **118**, (1894) 142; **119**, (1894) 73; **124**, (1897) 360; *C.-B.* **1893**, 2, 189; **1894**, 1, 406; 2, 267; **1897**, 1, 578; *J. B.* **1897**, 321; *Thèses présentées à la fac. des sci. de Bordeaux, Paris* **1898**; *Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 659; *C.-B.* **1898**, 2, 621; *Ber.* **26**, (1893) R. 527; **27**, (1894) R. 108 u. 621; **29**, (1896) R. 67; *Ann. Chim. Phys.* [7] **25**, (1902) 365.
BODENSTEIN. *Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 429; *C.-B.* **1899**, 2, 468.
DE FORCRAND u. FONZES-DIACON. *Compt. rend.* **130**, (1900) 1314; *C.-B.* **1900**, 2, 19; *Compt. rend.* **134**, (1902) 171; *Ann. Chim. Phys.* [7] **26**, (1902) 247.
DIVERS u. SHIMIDZU. *Ber.* **18**, (1885) 1215.
Selenwasserstoffhydrat: DE FORCRAND. *Compt. rend.* **95**, (1882) 129; *J. B.* **1882**, 227; *Ann. Chim. Phys.* [5] **28**, (1883) 5; *Ber.* **16**, (1883) 565; *C.-B.* **1903**, 1, 318.
DE FORCRAND u. FONZES-DIACON. *Compt. rend.* **134**, (1902) 229).
Flüssiger und fester H_2Se: OLSZEWSKI. *Bull. de l'Acad. de Krakau*, Febr. **1890**, 57; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 896; *J. B.* **1890**, 477; *Phil. Mag.* [5] **39**, (1895) 188; *J. B.* **1895**, 38.
DE FORCRAND u. FONZES-DIACON. *Compt. rend.* **134**, (1902) 171 u. 229; *Ann. Chim. Phys.* [7] **26**, (1902) 247; *C.-B.* **1902**, 1, 452.

Hydroselen, Hydroselensäure, Wasserstoffselenid.

Geschichte. — Entdeckt im Jahre 1817 von BERZELIUS und zuerst dargestellt durch Einw. von HCl auf K_2Se oder FeSe.

A. Gasförmiger Selenwasserstoff. I. *Bildung.* 1. *Durch direkte Vereinigung von Se und H.* — Beim Erhitzen von Se und H. — Leitet man Selendampf und Wasserstoffgas über auf 400° erhitzten Bimsstein, so bildet sich Selenwasserstoff. CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, (1852) 77; *J. B.* **1852**, 321). — Beim Erhitzen von Se in einem langsamen Strom von trocknem H findet die Vereinigung leicht statt, sobald das Se Dampfform angenommen hat. WÖHLER u. UELSMANN (*Ann.* **116**, (1860) 122; *J. B.* **1860**, 90). — Bildet sich beim Erhitzen von Se und H im zugeschmolzenen Rohr auf 440°. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] **7**, (**1867**) 198; *Compt. rend.* **64**, (1867) 610; *J. B.* **1867**, 172). — Beim Erhitzen von Se im Ueberschuß in mit H von bestimmtem Druck gefüllten Röhren beginnt die direkte Vereinigung von Se und H bei 250°. Für jede Temp. steigt die gebildete Menge H_2Se im Anfang des Erhitzens rasch, später langsamer und erreicht nach einigen Stunden ein Maximum, das bei der Temp. des Versuches nicht überschritten werden kann. Diese größte, bei einer bestimmten Temp. gebildete Menge H_2Se nimmt von 250° an mit steigender Temp. zu

bis zu einem Maximum bei 520°, von wo ab im Gegenteil eine stetig fortschreitende Zers. stattfindet. Läßt man ein auf bestimmte Temp. erhitztes Rohr rasch erkalten, so enthält dasselbe sämtlichen bei dieser Temp. gebildeten H_2Se; beim langsamen Erkalten wird eine gewisse Menge des bei höherer Temp. gebildeten H_2Se wieder zerstört infolge einer Dissoziationserscheinung durch Temperaturerniedrigung. Die jeder oberhalb 270° liegenden Temp. entsprechende Maximalmenge an H_2Se ist unveränderlich, einerlei ob man von Se und H oder von fertig gebildetem H_2Se ausgeht; die B. und Zers. von H_2Se ist hier also eine umkehrbare Rk. DITTE (*Am. Chemist* **1872**, 3, 204; *Ann. sc. Ec. norm.* [2] **1**, (1872) 302; *Ber.* **5**, (1872) 387). — Die Beobachtungen DITTES erklären sich daraus, daß die B. von H_2Se bei 0° Wärme absorbiert [5.4 (Se_β) oder 4.2 (Se_γ) Kal.] und bei +1000° Wärme entwickelt. BERTHELOT (*Compt. rend.* **80**, (1875) 516). — Nach JANNUARIO (*Gazz. chim. ital.* **10**, (1880) 46; *J. B.* **1880**, 255) verbindet sich Se mit H noch nicht bei 350°; erst beim Sdp. des Se tritt eine nachweisbare Menge H_2Se auf. — PÉLABON (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1292; *C.-B.* **1893**, 2, 189; *Compt. rend.* **118**, (1894) 142; **119**, (1894) 73; *C.-B.* **1894**, 1, 406; 2, 267; *Compt. rend.* **124**, (1897) 360; *J. B.* **1897**, 321; *C.-B.* **1897**, 1, 578; *Thèses présentées à la fac. des sc. de Bordeaux, Paris* **1898**; *Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 659; *C.-B.* **1898**, 2, 621) dagegen bestätigt als niedrigste Bildungstemp. des H_2Se aus den Elementen die von DITTE beobachtete Temp. von 250°. Oberhalb 320° gelangt man zu derselben Zus. des Gasgemisches, gleichviel ob man von H und Se oder von H_2Se ausgeht: „echtes, eindeutiges und vollständig durch die Temp. bestimmtes Gleichgewicht.“ Unterhalb 320° aber nimmt die B. von H_2Se aus den Elementen bei einer bestimmten Konz. ein Ende, noch ehe sie durch die Zers. begrenzt wird. Die Zus. des Gasgemisches ändert sich nicht mehr, nachdem sich eine gewisse Menge H_2Se gebildet oder zersetzt hat; sie ist aber (bei der nämlichen Temp.) eine andere, wenn man von H_2Se, als wenn man von Se und H ausgeht, und zwar ist im ersteren Falle das Verhältnis von H_2Se zum Gesamtgas größer als im letzteren. PÉLABON sieht hierin einen Fall von „falschen oder scheinbaren Gleichgewichten“ im Sinne DUHEM's (vgl. DUHEM *Traité élementaire de Mechanique chimique*, I, 227), während DITTE diese Beobachtungen auf eine äußerst langsame Reaktionsgeschwindigkeit zurückführt. Der Theorie DUHEM's gemäß nähern sich die beiden Grenzzustände um so mehr, sowohl einander als auch dem theoretischen Grenzzustand, je höher die Temp. ist; oberhalb etwa 325° fallen alle drei praktisch zusammen. PÉLABON. — Nach BODENSTEIN (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 429; *C.-B.* **1899**, 2, 468) wird die Geschwindigkeit der B. und Zers. von H_2Se oberhalb 320° erheblich vergrößert durch die Ggw. eines Selenüberzuges an den Wänden des Gefäßes. Aber auch unterhalb 320° wird die B. des H_2Se nur durch seine Zers. begrenzt; „falsche“ Gleichgewichte bestehen nicht. — Steigerung des Druckes vermehrt die sich bei einer bestimmten Temp. bildende Menge von H_2Se nur sehr wenig, relativ am meisten bei niedrigen Tempp. PÉLABON. — Vgl. unter Se, S. 746, und bei Dissoziation von H_2Se, S. 751.

Zur Erreichung des einer bestimmten Temp. entsprechenden Maximums ist es nicht erforderlich, die Röhre der ganzen Länge nach zu erhitzen, sondern eine einzige erhitzte Stelle genügt, um das Gleichgewicht zwischen Se, H und H_2Se bei der Temp. des erhitzten Teiles herzustellen. In diesem Falle beobachtet man eine eigentümliche Erscheinung: an einer gewissen Stelle des nicht erhitzten Teiles setzt sich ein Ring von schönen Kristallen von Se ab, der solange zunimmt, als sich Se an dem erhitzten Teile vorfindet. Die B. dieses Ringes ist nicht einer einfachen Sublimation zuzuschreiben, sondern muß durch Dissoziation des an der letzten Stelle gebildeten H_2Se erklärt werden, denn mit inaktiven Gasen gefüllte Röhren

geben unter denselben Umständen nur pulverförmige rote und schwarze Absätze von Se. DITTE. — Wenn man Se mit H in einen ungleichmäßig erwärmten Raum bringt, so erfolgt an der heißesten Stelle die B. von H_2Se. Das Gas diffundiert dann in die kälteren Teile des Rohres, in denen es sich nicht zersetzt, weil die Geschwindigkeit der Zers. bei der niedrigen Temp. zu klein ist. Gelangt H_2Se dann durch Diffusion in wärmere Teile des Rohres, so zersetzt es sich unter Abscheidung von Se. Man kann daher Se in einer H-Atmosphäre so destillieren, daß sich an den kältesten Teilen eines Rohres, die sich zwischen den beiden höher erwärmten Enden befinden, kein Se absetzt, indem Se in Form von H_2Se von dem einen Ende nach dem anderen durch Diffusion transportiert wird und sich in dem zweiten Ende, in welchem die Temp. hoch genug ist, um die Zers. zu bewirken, aus dem H_2Se abscheidet. Diese zunächst theoretischen Schlüsse (DUHEM, vgl. oben) werden durch den Versuch bestätigt. PÉLABON.

2. *Auf indirektem Wege.* a) *Aus Selen und Wasser*; *aus Phosphorpentaselenid.* — Bei Sublimation von mit W. befeuchtetem Se entwickelt sich etwas H_2Se. PLEISCHL (*Kastn. Arch.* 4, 339). — Bei Einw. von Wasserdampf oder Wasser, HAHN (*J. prakt. Chem.* **93**, 430; *J. B.* **1864**, 134), RATHKE, und von Alkohol, BOGEN (*Ann.* **124**, 57; *J. B.* **1862**, 403) auf P_2Se_5. — b) *Aus Se durch Einwirkung von Reduktionsmitteln.* — Reduktionsmittel führen Se in H_2Se über. TRAUTMANN (*Bull. soc. Mulhouse* **1891**, 87). — HJ wird sowohl von schwarzem, wie von rotem Se unter B. von H_2Se und Abscheidung von J zersetzt. Das rote Se geht dabei teilweise in schwarzes über. Die Zers. findet unter nur geringer Wärmeentw. statt, da Se und H sich unter Wärmeabsorption verbinden. Bei der Zersetzung von 1 Aeq. H_2Se (40.7 g) in H und rotes Se würden 2.140, in H und schwarzes Se 2.700 Kal. entwickelt werden. Erhitzt man Se mit mäßig starkem wss. HJ im geschlossenen Rohr, so bildet sich H_2S, beim Erkalten wieder HJ und kristallinisches Selen. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 68, (1869) 1554). — Bei Einw. von Hydrogenase auf Se. POZZI-ESCOT (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 349). — c) *Aus Selenmetallen.* — Bei Zers. durch wss. Säure. BERZELIUS. — Bei Einw. von H auf dieselben in geschlossenen Röhren; infolge Eintreten der entgegengesetzten Rk. bildet sich hierbei ein Gleichgewichtszustand. PÉLABON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 25, (1902) 365).

II. *Darstellung.* 1. *Aus Selenmetallen.* — a) Man übergießt K_2Se oder FeSe mit wss. HCl und fängt das sich beim Erhitzen entwickelnde Gas über Hg auf. BERZELIUS; DIVERS u. SHIMIDZU (*Ber.* 18, (1885) 1214). Das FeSe stellen DIVERS u. SHIMIDZU auf folgendem Wege dar: Beim Erhitzen eines Gemenges von Eisenfeilspänen und Se in einem Graphittiegel im Windofen geht der größte Teil des Se als Dampf verloren; fügt man aber, sobald das Fe heiß geworden ist, mehr Se hinzu, so verbindet sich dieses mit Fe unter sehr geringem Verlust, lebhafter Verbrennungserscheinung und völliger Schmelzung. Die erkaltete Schmelze muß, da sie nicht sehr empfindlich gegen Säuren ist, pulverisiert werden und dann im Gaserzeugungsapparat mit verd. HCl erwärmt werden. — Konstanter Gasstrom. Das Gas enthält stets Wasserstoff. DIVERS u. SHIMIDZU. — b) Al_2Se_3 (erhalten durch Mischen von Al und Se in den entsprechenden Mengenverhältnissen und Entzünden des Gemisches mit einem Magnesiumbande) entwickelt mit W. stürmisch H_2Se; ebenso wirkt MgSe. Das Gas ist rein, aber feucht. FONZES-DIACON (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1314; *C.-B.* **1900**, 2, 19). — Vollkommen rein und trocken erhält man das Gas, indem man ein Stückchen Al_2Se_3 in eine mit Hg gefüllte Glocke bringt, diese in einem Quecksilberbade umstülpt und etwas kaltes vorher ausgekochtes W. hinzufügt. Sorgt man dafür, daß Al_2Se_3 stets im Ueberschuß vorhanden ist, so werden die geringsten Spuren Feuchtigkeit durch dasselbe absorbiert. DE FORCRAND u. FONZES-DIACON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 26, (1902) 247).

2. *Aus Selen.* — a) Zur Entw. eines regelmäßigen H_2Se-Stromes erhitzt man Se mit Kolophonium in einem kleinen Kolben mit Rückflußkühler.

Reinigung durch Waschen mit H_2SO_4 und Durchleiten durch ein mit gut getrocknetem Asbest gefülltes Rohr. ETARD u. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, (1880) 69; *Ber.* **13**, (1880) 1862). — b) Durch Ueberleiten von H über Se bei 440° erhält man einen trockenen Gasstrom, der bis 50 % H_2Se enthält. DITTE.

3. *Aus P_2Se_5 und Wasser.* — Durch Einw. von W. auf P_2Se_5 (erhalten durch inniges Mischen und Erhitzen von 11 g P und 66 g Se) unter geringem Erwärmen wird ein verhältnismäßig lebhafter Strom von H_2Se entwickelt. Bei der häufig empfohlenen Anwendung von Alkohol oder Wasser-Alkohol (vgl. 2, a), oben) war der Strom bedeutend schwächer. BECKER u. MEYER (*Ber.* **37**, (1904) 2550; *C.-B.* **1904**, 520).

III. *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Farbe und Geruch.* — Farbloses Gas. — Im Anfange riecht dasselbe ähnlich wie H_2S; hierauf folgt Trockenheit und eine stechende, zusammenziehende und schmerzhafte Empfindung in allen Teilen der Schleimhaut der Nase, die das Gas berührte; durch eine erbsengroße Blase des Gases werden die Augen entzündet, das Geruchsvermögen für mehrere Stunden aufgehoben, und häufig heftige Kopfschmerzen und ein 14 Tage anhaltender Schnupfen oder trockner peinlicher Husten hervorgebracht. BERZELIUS.

2. *Verhalten am Licht; beim Verbrennen.* — Ist in vollkommen reinem und trockenem Zustande beständiger, als man nach der endothermen Bildung (vgl. S. 752) erwarten sollte; eine Probe, die eine Woche lang bei Ggw. von Hg dem Sonnenlicht ausgesetzt war, enthielt nur 15 % H, nach vier Monaten 43 % H. Im Dunklen war nach drei Tagen nicht die geringste Zers. wahrzunehmen. DE FORCRAND u. FONZES-DIACON (*Ann. Chim. Phys.* [7] **26**, (1902) 247). — In Berührung mit feuchten Körpern und Luft bildet sich W. und Se, welches die Substanzen, wenn sie wie Papier und Holz porös sind, rot färbt. BERZELIUS. — Verbrennt mit blauer Flamme; bei Ueberschuß an O zu H_2O und SeO_2, bei Mangel an O zu H_2O und Se. Wird bei Berührung mit einem mit heißer rauchender HNO_3 befeuchteten Glasstabe unter Feuererscheinung zerlegt (wobei es sehr auf die Reinheit des H_2Se ankommt). HOFFMANN (*Ber.* **3**, (1870) 658).

3. *Dissoziation.* — Zerfällt bei höherer Temp. in Se und H. UELSMANN. — Bei 150° findet schon langsame, aber merkliche Dissoziation statt; von 270° an nimmt dieselbe allmählich ab, erreicht gegen 500° ein Minimum und wächst mit steigender Temp. wieder an. DITTE. Vgl. bei Bildung, 1) S. 748; ferner unten. — Die Dissoziation beträgt bei 440° 47 %. In der Reihe H_2O, H_2S, H_2Se tritt dieselbe um so eher ein und ist um so größer, als das Molekulargewicht zunimmt. BEKETOFF u. CZERNAY (*Ber.* **4**, (1871) 933). — Der relative Partialdruck des H_2Se bei verschiedenen Tempp. oberhalb 320° berechnet sich nach: $\log. \frac{p_1}{p_2} = \frac{M}{T} + N \log. T + S$ (p_1 = Partialdruck von H; p_2 = Partialdruck von H_2Se; T = absolute Versuchstemp.; M, N und S sind drei Konstanten, die durch Versuche bei verschiedenen Tempp. zu bestimmen sind; sie haben bei 350° die Werte: M = 13170.3, N = 15.53; S = 119.88). — Das Verhältnis des Partialdruckes von H_2Se zum Gesamtdruck des Gasgemisches: $\frac{p_2}{p_1 + p_2}$ steigt von 0.234 bei 320° auf etwa 0.41 bei 575° und fällt bei weiterem Erhitzen bei 660° auf 0.385 bis 0.395. Bei 575° zeigt H_2Se also ein Maximum der Beständigkeit und ein Minimum der Dissoziation (vgl. DITTE, oben). PÉLABON. Vgl. unter Bildung 1) S. 748. — Das von PÉLABON angegebene Minimum der Dissoziation bei 575° ist nicht bewiesen. BODENSTEIN (*Z. physik. Chem.* 29, (1899) 429; *C.-B.* **1899**, 2, 468).

4. *Zersetzung durch den elektrischen Strom.* — Durch dielektrische Ueberströmung findet (ebenso wie bei H_2S; vgl. d. Bd. S. 395) Zers. statt, nach: $8H_2Se = 7H + H_2Se_x + (8-x)Se$. BERTHELOT (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1360; *Bull. soc. chim.* [2] **26**, (1876) 101; *J. B.* **1876**, 132 u. 165). — Der

elektrische Funke zersetzt H_2Se unter Explosion und Abscheidung von Se aber das Gasvolum bleibt dasselbe. FONZES-DIACON.

5. *Bildungswärme.* — H_2 + Se (fest) = H_2Se (Gas) . . . —5.4 Kal.; H_2 + Se (Gas) = H_2Se (Gas) . . . —2.0 Kal. BERTHELOT (*Annuaire pour l'an 1877 publié par le Bureau des Longitudes*, 395; *J. B.* **1877**, 126; *Compt. rend.* **91**, (1880) 18; *J. B.* **1880**, 135); vgl. MOISSAN (*Ber.* **12**, (1879) 2380); FABRE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 706). — Die B. von H_2Se absorbiert Wärme bei 0° [5.4 (Se_β) oder 4.2 (Se_γ) Kal.] und entwickelt Wärme bei 1000°. BERTHELOT (*Compt. rend.* **80**, (1875) 516). Vgl. S. 749. — FABRE (*Compt. rend.* **103**, (1886) 131; *Ber.* **19**, (1886) 524) erhielt durch Zers. des H_2Se mittels $FeCl_3$: —18.74 Kal., mittels H_2O_2: —18.58 Kal., mittels SeO_2: —19.34 Kal.; Mittelwert: —18.88 Kal. (für glasartiges Se und gasförmigen H_2Se); —13.22 Kal. (für metallisches Se). — H_2 (Gas) + Se (metallisch) = H_2Se (Gas) . . . —24.56 Kal.; H_2 (Gas) + Se (glasartig) = H_2Se (Gas) . . . —18.90 Kal.; FABRE (*Thèse de doctorat., Paris* **1887**). — DE FORCRAND (*Compt. rend.* **133**, (1901) 513) berechnet unter Zugrundelegung der Verdampfungs- und Schmelzwärme des Se den Wert: —4.805 Kal. Die Bildungswärme kann den Wert Null oder sogar einen positiven Wert annehmen, wie es nach der Bildung von H_2Se durch direkte Vereinigung der Elemente und seiner verhältnismäßig großen Beständigkeit zu erwarten ist. DE FORCRAND. — Die Bildungswärme berechnet sich aus der Aenderung des Gleichgewichtes zwischen H_2Se, H und flüssigem Se mit der Temp. (vgl. S. 749 u. 751) zu: w_2L = —17.380 Kal. Der Berechnung liegt die Formel von DUHEM zugrunde: $L = \frac{R}{E} \cdot \frac{w_1}{w_2} \cdot \sigma_1$ (NT—M), worin L = Bildungswärme für 1 g H_2Se, w_1 und w_2 = Molekulargewicht von H und H_2Se, R = Gaskonstante, σ_1 = spez. Vol. von H bei 0°, E = mechanisches Wärmeäquivalent, T = abs. Temp., M, N und S = drei Konst. bedeuten. PÉLABON. Die Berechnung von PÉLABON ist fehlerhaft. BODENSTEIN (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 429; *C.-B.* **1899**, 2, 468).

6. *Verschiedenes.* — 1 Vol. H_2Se liefert mit erhitztem Sn Selenzinn und 1 Vol. H. Auch das über unreinem Hg aufbewahrte Gas zersetzt sich in acht Tagen in H und Se, welches auf dem Hg einen kupferfarbigen Ueberzug erzeugt. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* **67**, (1838) 230; **68**, (1838) 424). Näheres über B. von Seleniden durch Einw. von H_2Se auf Metalle und deren Verbb. vgl. bei Seleniden, S. 754. — Wird von geschmolzenem Se absorbiert. PÉLABON. Vgl. bei Selen, S. 746. — Löslich in kaltem $COCl_2$; beim Erhitzen der Lsg. im geschlossenen Rohr scheidet sich gegen 200° Se ab unter B. von HCl und CO; bei 230° wirkt Se auf überschüssiges $COCl_2$ ein, und es entsteht Chlorselen. BESSON (*Compt. rend.* **122**, (1896) 140). — Mit $POCl_3$ findet selbst bei 100° nur träge Rk. statt, nach: $4POCl_3 + 5H_2Se = 10HCl + P_2Se_5 + 2PO_2Cl$. BESSON (*Compt. rend.* **124**, (1897) 152; *J. B.* **1897**, 587). — Verbindet sich mit PH_3 unter keiner Bedingung. FONZES-DIACON (veröffentlicht in MOISSAN, *Traité de Chimie Minérale*, **1904**, Bd. I, S. 469).

BERZELIUS ermittelte die Zus. des Selenwasserstoffs durch Ueberführung desselben in Silberselenid und Analyse desselben. Es ergab sich das Verhältnis Ag : Se = 2 : 1, also für ersteren die Formel H_2Se mit den berechneten Werten 2.6% H und 97.4% Se.

IV. *Verbindungen mit Wasser.* 1. *Hydrat.* H_2Se,nH_2O. — Bildet sich ähnlich wie das Hydrat von H_2S (vgl. d. Bd. S. 399) durch Komprimieren von H_2Se bei Ggw. von Wasser. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **95**, (1882) 129; *J. B.* **1882**, 227). — Entsteht unter Atmosphärendruck, wenn ein Kolben mit feuchtem H_2Se einer Temp. von ca. +5° ausgesetzt wird. Oberhalb 30° entsteht es auch bei sehr hohem Drucke nicht mehr: Die Dissoziationstension beträgt

bei	+2.35°	3.40°	5.40°	7.50°	14.1°	22°	30°
=	432	490	597	718 mm	1.9	5	11 Atm.

Bildungswärme (ber. nach der Formel von CLAPEYRON): H_2Se (Gas) + nH_2O (fl.) = H_2Se,nH_2O (fest) . . . + 16.82 Kal. — Ist nach dem Hydrat des Cl das beständigste aller Gashydrate. DE FORCRAND und FONZES-DIACON (*Compt. rend.* **134**, (1902) 229). — Wie H_2S so liefert auch H_2Se mit den meisten Alkylhaloiden analog zusammengesetzte Hydrate (vgl. d. Bd. S. 400). DE FORCRAND.

2. *Selenwasserstoffwasser.* *Wässrige Hydroselensäure*; *Hydroselenwasser.* a) *Darstellung.* — Wasser absorbiert H_2Se reichlicher als H_2S. Man läßt zu dem über Hg befindlichen Gase ausgekochtes W. treten. BERZELIUS. Bei längerer Berührung mit Hg bildet sich HgSe (vgl. unten). MOISSAN (*Ber.* **12**, (1879) 2380). — Die Löslichkeit von H_2Se in W. beträgt nach DE FORCRAND u. FONZES-DIACON (*Compt. rend.* **134**, (1902) 171):

bei	4°	9.65°	13.2°	22.5°
=	3.77	3.43	3.31	2.70 Vol.

Lösungswärme: + 9.26 Kal., FABRE (*Compt. rend.* **103**, (1886) 131).

b) *Eigenschaften.* α) *Allgemeines.* — Farblose Fl. von schwachem Geruch und hepatischem Geschmack; färbt die Haut dauerhaft rotbraun. BERZELIUS.

β) *Verhalten an der Luft.* — Der Luft ausgesetzt, wird wss. H_2Se (zunächst an der Oberfläche) allmählich trübe, färbt sich rot und zersetzt sich dann vollständig unter Abscheidung roter Flocken von Selen. BERZELIUS. — Ist viel empfindlicher gegen die Einw. der Luft als wss. H_2S. DIVERS u. SHIMIDZU (*Ber.* **18**, (1885) 1215).

γ) *Verhalten gegen Jod.*; *gegen* HNO_3. — J wirkt zersetzend unter B. von HJ, während das überschüssige J sich mit dem ausgeschiedenen roten Se verbindet. HAUTEFEUILLE. — Wird durch wenig HNO_3 selbst in zwölf Stunden nicht zersetzt. BERZELIUS.

δ) *Verhalten gegen S*; SO_2; SeO_2. — Fügt man Stangenschwefel zu wss. H_2Se oder leitet man H_2Se durch W., welches S in Stangen oder als Pulver enthält, so bildet sich auf dem S ein braunroter (nicht feurigroter) Nd. von Se. Durch Kochen geht die Farbe in Feurigrot über. DIVERS u. SHIMIDZU (*Ber.* **18**, (1885) 1215). — Verhalten gegen SO_2 vgl. bei kolloidalem Se, S. 721, ferner bei Schwefelselen und bei Selentrithionsäure. — Vermischt man wss. Lsgg. von SeO_2 und H_2Se, so fällt hellrotes, in CS_2 lösl. Se nieder. Der Nd. verwandelt sich beim Befeuchten mit wenig CS_2 nach zwei bis drei Stunden in rubinrote Kristalle. Bei höherer Temp. wirkt H_2Se auf SeO_2 unter B. von schwarzem Se ein. DITTE (*Ber.* **9**, (1876) 1432).

ε) *Verhalten gegen Metallsalze.* — Bildet mit den Lssg. der meisten Schwermetallsalze braune oder schwarze Ndd. von Metallseleniden. Aus den Salzlsgg. von Ce, Mn und Zn werden fleischrote, wasserhaltige Selenide gefällt. BERZELIUS.

V. *Selenide; Selenmetalle*; *Selenwasserstoffsaure Salze.* — Selenwasserstoff ist, ähnlich dem Schwefelwasserstoff, eine schwache Säure, welche normale und saure Salze bildet.

1. *Bildung und Darstellung.* a) *In wasserfreiem Zustande.* α) *Aus Selen und Metallen.* — Se vereinigt sich mit allen Metallen (vielleicht mit Ausnahme von Au). — Durch unmittelbares Zusammenschmelzen, wobei oft eine Feuererscheinung erfolgt, die jedoch nicht so lebhaft ist, wie bei der Verb. des S mit denselben Metallen. BERZELIUS. — Se zeigt die größte Affinität zu den Alkalimetallen, vereinigt sich unter den Schwermetallen am leichtesten mit Ag; bedeutend geringer ist die Affinität zu Cu, Hg, Fe, Pb, und ganz unbedeutend zu Pt, Cr, Al, Mg.

Orlowsky (*J. russ. phys. Ges.* 1881, [1] 547; *Ber.* **14**, (1881) 2823). — Zn wirkt gar nicht, Sn nur langsam, Hg, Ag, Cu, Pb stark auf Lsgg. von Se in CS_2 ein. Hg wird von 0.074 g Se in 20 ccm CS_2 noch deutlich braungelb gefärbt. Obach (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 278). — Se kondensiert im Vakuum der Sprengel'schen Luftpumpe oder beim Eintauchen in Hg die Dämpfe desselben und bekleidet sich an der Oberfläche mit einer die Elektrizität leitenden Schicht, die weder durch mechanische noch durch chemische Mittel zu entfernen ist. Moss (*Proc. Roy. Soc.* **25**, (1877) 22; *Chem. N.* **33**, (1876) 203; *J. B.* **1876**, 182). — Se vereinigt sich beim Verreiben mit Na-Pulver wie S (vgl. d. Bd. S. 403, oben). Rosenfeld (*Ber.* **24**, (1891) 1660). — Durch Entzündung eines Gemisches von 2 Mol. Al und 3 Mol. Se mit einem Magnesiumbande entsteht Al_2Se_3. Fonzes-Diacon (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1314). — In *kristallisiertem* Zustande erhielt Margottet (*Compt. rend.* **84**, (1877) 1293; **85**, (1877) 1142; *J. B.* **1877**, 269 u. 301) ZnSe und CdSe durch Erhitzen von Zn bzw. Cd mit Se; Ag_2Se, indem er Se-Dämpfe über rotglühendes Ag leitete. — Bildung aus Se und Metall durch Belichtung: Bidwell (*Phil. Mag.* (5) **40**, (1895) 233; *J. B.* **1895**, 535); vgl. S. 742. — Reines Se gibt mit überschüssigem Alkaliammonium, gelöst in überschüssigem fl. NH_3, Na_2Se und K_2Se. Ist Se im Ueberschuß, so bilden sich Na_2Se_4 und K_2Se_4. Hugot (*Compt. rend.* **129**, (1899) 299; *C.-B.* **1899**, 2, 515). Vgl. bei Na_2Se_4. Bd. II, 1, S. 349, und bei K_2Se_4, Bd. II, 1, S. 86.

β) Aus Selen und Metallverbindungen. — Durch Erhitzen von Se mit Metalloxyden oder -karbonaten, wobei ein Teil des Se in SeO_2 verwandelt wird. So erzeugt Alkalihydroxyd, mit Se geschmolzen, Alkaliselenit und Metallselenid. Berzelius (*Schw.* **34**, (1822) 79). — Cr_2O_3 gibt beim Erhitzen in Selendämpfen Cr_2Se_3. Moissan (*Compt. rend.* **90**, (1880) 817; *J. B.* **1880**, 312). — Bei Einw. von Se auf verschiedene Metallsulfide in äquivalenten Mengen bei 600 bis 700° wurden aus Ag_2S 66.21, 68.8 und 68.66 %, aus Cu_2S 48.01 %, aus PbS 65.72 und 55.51 % S verdrängt. Potilitzin (*Ber.* **12**, (1879) 697). — Se gibt mit sd. $AgNO_3$-Lsg. Ag_2Se und H_2SeO_3, in zugeschmolzenen Röhren auch noch Ag_2SeO_3; wirkt auf $Cu(NO_3)_2$ nicht ein. Senderens (*Compt. rend.* **104**, (1887) 175; *J. B.* **1887**, 375). — Ag-Salze werden schon in der Kälte durch metallisches Se reduziert unter B. von Ag_2Se; Au-Salze beim Erhitzen unter Abscheidung von Gold. Hall u. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 918; *C.-B.* **1902**, 2, 1355). Vgl. Friedrich (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 852; *C.-B.* **1902**, 2, 857); siehe auch S. 768, unter δ). — Se in CS_2 gelöst, fällt aus neutralen und sauren Salzlsgg. nur $AgNO_3$ als Ag_2Se, aus alkalischen Salzlsgg. eine Anzahl Metalle als Selenide infolge B. von H_2Se. Guyot (*Compt. rend.* **72**, (1871) 685).

γ) Aus H_2Se. 1. *Durch Einwirkung auf Metallsalze.* — Durch Fällung der meisten wss. Metallsalze mit H_2Se oder einem wss. Alkaliselenid; oder durch Erhitzen eines wasserhaltigen Selenides. Manche Selenide, z. B. von Au, sind nur durch Fällung mit H_2Se zu erhalten. Berzelius. — Durch Einw. von H_2Se auf konz. Lsgg. von Alkalikarbonat bei Ggw. von überschüssigem N und Abwesenheit von O erhielt Fabre (*Compt. rend.* **102**, (1886) 613; *J. B.* **1886**, 337) *kristallisierte* Alkaliselenide. Vgl. Bd. II. 1, S. 85 und 348. — 2. *Durch Einw. auf Metalle.* — Viele Metalle gehen beim Glühen im H_2Se-Strom in Selenide über; z. B. Zn und Cd, Margottet (*Compt. rend.* **84**, (1877) 1293; *J. B.* **1877**, 269); kristallisiertes Si gibt bei Rotglut $SiSe_2$, Sabatier (*Compt. rend.* **113**, (1891) 132; *Ber.* **24**, (1891) R. 697); B gibt beim Erhitzen B_2S_3. Sabatier (*Compt. rend.* **112**, (1891) 1000; *Ber.* **24**, (1891) R. 551).

δ) Aus Seleniten und Selenaten. — Durch Glühen im H-Strom mit Kohle.

Berzelius. — Fabre (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1469; *J. B.* **1886**, 338) erhielt durch Einw. von H auf Erdalkaliselenate bei Dunkelrotglut die entsprechenden Selenide.

b) *In wasserhaltigem Zustande.* — α) Durch Zusammenbringen einiger Selenmetalle mit Wasser. Nur wenige, wie Na_2Se und K_2Se, sind darin löslich. — β) Indem man durch das in W. verteilte oder gelöste Hydroxyd H_2Se leitet. So bei den Alkalien und bei Mg. Bei völliger Sättigung mit H_2Se entstehen wäßrige saure Metallselenide (*Hydroselenide; Selenwasserstoff-Selenmetalle; Selenhydrate* von Berzelius). — γ) Indem man durch wss. K_2Se die Salze von Ba, Sr, Ca, der Erden, von Zn oder Mn'' niederschlägt. — δ) Indem man Se mit einem wss. Alkalihydroxyd kocht. Hierbei entsteht eine dunkelbraune Lösung, welche neben Alkaliselenit ein gewässertes Alkalipolyselenid enthält. Berzelius. — Ueber die Hydrate von K_2Se und Na_2Se vgl. Bd. II, 1, S. 85 und 348.

c) *Polyselenide.* — Vgl. bei K und Na, Bd. II, 1, S. 86 und 349. — Bei der Darst. von Na_2Se nach Wöhler u. Dian (*Ann.* **40**, (1841) 1) entsteht nach Rathke (*Ann.* **152**, (1869) 308) Na_2Se_2. Bestätigt von Jackson (*Ber.* **7**, (1874) 1277), der aus Na_2Se_2 und $2C_7H_7Cl$ Dibenzyldiselenid $(C_7H_7)_2Se_2$ erhielt.

2. *Eigenschaften.* — Die Metallselenide sind den Metallsulfiden ähnlich, Berzelius; doch sind sie weniger beständig, da sie sich unter einer geringeren Wärmeentw. bilden als die Sulfide. Die Bildungswärme der bei höherer Temp. aus Metall und Se bereiteten kristallisierten Selenide ist meist nahezu gleich derjenigen der gefällten Sulfide. Die gefällten Selenide haben eine kleinere Bildungswärme. Der Unterschied zwischen den Bildungswärmen der entsprechenden Se- und S-Verbb. ist viel größer bei den Alkalimetallen als bei den Schwermetallen. Fabre (*Compt. rend.* **103**, (1886) 345; *Ber.* **19**, (1886) R. 732; *J. B.* **1886**, 228). — Die Alkaliselende sind rot und bei Ueberschuß von Se dunkelrotbraun, vom Geruch und Geschmack der Alkalisulfide. Die übrigen Metallselenide sind meistens dunkel gefärbt und metallglänzend, und meist leichter schmelzbar, als die in ihnen enthaltenen Metalle. — Beim Glühen an der Luft verbrennt das Se langsam mit rötlichblauer Flamme und Rettiggeruch. Doch läßt sich das Se schwieriger durch Rösten verjagen, als der Schwefel. Berzelius. — Beim mäßigen Rösten entstehen Selenite, während die Sulfide unter gleichen Bedingungen Sulfate geben. — Die Selenide der Alkalien und alkal. Erden sind lösl. in W. und verändern sich schon an feuchter Luft. Die übrigen Metallsulfide sind unl. in W., mit Ausnahme von Al_2Se_3, welches unter heftiger Entw. von reinem H_2Se dadurch zersetzt wird. Fonzes-Diacon (*Thèse de doctorat. Paris* **1901**). — In HNO_3 lösen sie sich schwieriger als die reinen Metalle, HgSe fast gar nicht. — Cl zersetzt sie in der Hitze in Chlorselen und in Metallchlorid. Berzelius.

Die nach b) erhaltenen wasserhaltigen Selenide von NH_4, K und Na sind in reinem Zustande farblos, zeigen sich jedoch meistens durch überschüssiges Se gerötet. Sie riechen und schmecken ähnlich wie die Alkalisulfide; ihre wss. Lsg. färbt die Haut, je nach der Konz., dauerhaft gelb, braun oder schwarz. An der Luft gehen sie unter Absatz einer metallglänzenden, an der unteren Fläche kristallinischen Haut von Se in Alkalihydroxyd oder -karbonat über; mit Säuren entwickeln sie H_2Se. — Die analog erhaltenen wasserhaltigen Selenide von Ba, Sr, Ca und Mg sind fleischrot, lösen sich nur bei Ueberschuß von H_2Se als saure Selenide in W. und zeigen dann ähnliches Verhalten. — Die Verbb. von H_2Se mit anderen Erdmetallen, sowie mit Mn oder Zn (nach b, γ) erhalten) sind fleischrote, in W. unll. Niederschläge. Berzelius. Diese Ndd. scheinen sämtlich die rote

Farbe einem Ueberschuß an Se zu verdanken, denn sie scheiden nach BERZELIUS bei der Zers. durch Säuren Se ab.

Einige Selenide geben den Sulfosalzen analoge „*Selenosalze*". Die Arsenselenide und -selensulfide lösen sich in NaOH unter B. von Selenoarsenaten, Selenosulfo- und oxyarsenaten usw. MESSINGER (*Ber.* **30**, (1897) 797; *J. B.* **1897**, 622). (Vgl. Bd. III, 2, S. 544 ff.) — Durch Zusammenschmelzen von Se mit Platinschwamm, SnSe, SnS_2 und K_2CO_3 erhält man Kaliumplatinselenostannat. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **44**, (1891) 507; *C.-B.* **1892**, 1, 151). — MOREL u. PLICQUE (*Bull. soc. chim.* [2] 29, (1878) 99; *Chem. Ind.* **1878**, 91; *Ber.* **12**, (1879) 279) haben im Ultramarin S durch Se ersetzt und dadurch Ultramarine mit analogen Eigenschaften wie die mit S dargestellten erhalten.

VI. *Physiologische Wirkung.* — Vgl. Geruch von H_2Se, S. 751.

VII. *Analytisches.* — Erkennbar an seinen Wirkungen auf die Schleimhäute usw. Vgl. unter Geruch, S. 751. — Schwärzt Bleiacetatpapier; gibt mit SO_2 rote Fällung von Se. — Vgl. auch bei Se, S. 747.

B. Flüssiger Selenwasserstoff. I. *Darstellung.* — Man komprimiert gasförmigen H_2Se im CAILLETET'schen Apparat. Für die Tempp. t und die zugehörigen Drucke, bei denen Verdichtung eintritt, ergeben sich die Werte:

t =	0	18	52	100	137° (kritische Temp.)
p =	6.6	8.6	21.5	47.1	91.0 Atm.

OLSZEWSKI (*Bull. de l'Acad. de Krakau*, Febr. **1890**, 57; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 896; *J. B.* **1890**, 477). — DE FORCRAND u. FONZES-DIACON (*Compt. rend.* **134**, (1902) 171 und 229; *Ann. Chim. Phys.* [7] **26**, (1902) 247; *C.-B.* **1902**, 1, 452) bestimmten die Dampftension bei verschiedenen Tempp. zu:

t =	—42	—30	+0.2	+30.8°
p =	1	1.75	4.5	12 Atm.

II. *Eigenschaften.* — $D.^{-42} = 2.12$. DE FORCRAND u. FONZES-DIACON. — Siedepunkt bei 760 mm Druck = —41°, OLSZEWSKI; —42°. DE FORCRAND u. FONZES-DIACON. — Kritische Temp. = +138°; kritischer Druck = 91 Atm. (vgl. oben). OLSZEWSKI (*Phil. Mag.* [5] **39**, (1895) 188; *J. B.* **1895**, 38). — Molekulare Verdampfungswärme nach der Formel von CLAPEYRON: 4.74 Kal.; Konstante der TROUTON'schen Formel für die Verbb. mit nicht polymerisiertem Molekül: $\frac{4740}{231} = 20.52$. DE FORCRAND u. FONZES-DIACON.

C. Fester Selenwasserstoff. — Flüssiger H_2Se wird fest bei —68°, OLSZEWSKI; bei —64°. DE FORCRAND u. FONZES-DIACON.

	Vol.	Spez. Gew.	BINEAU.
Selendampf	1	5.4867	
Wasserstoffgas	2	0.1385	
Selenwasserstoff	2	5.6252	
	1	2.8126	2.795

SELEN UND SAUERSTOFF.

Se zeigt geringere Affinität zu O als Schwefel. BERZELIUS; KRAFFT u. STEINER (*Ber.* **34**, (1901) 560). Vgl. S. 758 (SeO_2 und S) u. bei H_2SeO_4. — Beim gelinden Erhitzen an der Luft verdampft es unverändert; nur beim stärkeren Erhitzen, z. B. durch Berührung mit einer Flamme, verbrennt es, wenigstens zum Teil, an der Luft mit rötlichblauer, in O mit unten weißer, oben blaugrüner Flamme zu SeO (?; vgl. unten) und SeO_2. BERZELIUS. — Wird durch Ozon bei Ggw. von W. in H_2SeO_4, nicht H_2SeO_3 übergeführt. MAILFERT (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1186; *J. B.* **1882**, 225).

Uebersicht über die in diesem Abschnitt abgehandelten Verbindungen. (Die Existenz der in Parenthese gesetzten Körper ist nicht mit Sicherheit erwiesen).

Oxyde	Säuren
(SeO Selenoxyd)	—
(Se_2O_3 Selensesquioxyd)	—
SeO_2 Selendioxyd	H_2SeO_3 Selenige Säure.
(SeO_3 Selentrioxyd)	H_2SeO_4 Selensäure.
—	($H_2Se_2O_8$ Perselensäure).

A. Selenoxyd. SeO?

Bildet sich neben etwas SeO_2 beim Verbrennen des Se in Luft oder O; bildet sich nur in geringer Menge beim Erhitzen von Se mit SeO_2, welche beide größtenteils unverändert sublimieren; in größerer Menge beim Erhitzen des Schwefelselens mit Königswasser, dessen Gehalt an HNO_3 zur Oxydation des Schwefelselens nicht hinreichend ist. Aus der zuerst erzeugten H_2SeO_3 scheidet der noch übrige S wieder Se aus. — Man erhält das gasf. SeO, mit O gemengt, durch Verbrennen von Se in einem mit O gefüllten Gefäße und Absorbieren des zugleich gebildeten SeO_2 durch Schütteln mit Wasser.

Farbloses Gas, von durchdringendem Rettiggeruch, so daß $^1/_{50}$ Gran Se hinreicht, durch Verbrennen ein Zimmer mit dem Rettiggeruch zu füllen. Rötet nicht Lackmus. — Nur wenig von W. absorbierbar, dem es seinen Geruch, aber keinen Geschmack mitteilt; von wss. Alkalien nur im Verhältnis ihres Gehalts an W. verschluckbar. Die wss. Lsg. wird nicht durch H_2S gefällt. Berzelius.

Sacc (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 119) konnte auf die von Berzelius angegebene Weise kein SeO erhalten. Er vermutet, daß der Geruch des verbrennenden Se von einer Spur H_2Se herrühre, die sich dabei infolge Ggw. geringer Mengen Feuchtigkeit bilde.

Chabrié (*Bull. soc. chim.* [3] 2, (1889) 788; *Ann. Chim. Phys.* [6] **20**, (1890) 273; *J. B.* **1889**, 1943) konstatierte beim Erhitzen von Se auf 180° eine konstante Gewichtszunahme entsprechend der B. des „Protoxydes" SeO. Dasselbe soll ein fester Körper sein. Chabrié.

Nach Peirce (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 2, (1896) 163; *Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 121; *C.-B.* **1896**, 2, 651) findet eine solche Gewichtszunahme nicht statt. SeO existiert also nicht.

Auch Lenher's Versuche (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 555; *C.-B.* **1898**, 2, 657), SeO durch Zusammenschmelzen von Se und SeO_2 oder durch Erhitzen von Bromselen mit Ag_2O zu erhalten, verliefen resultatlos; die Annahme der Existenz dieses Körpers in fester oder gasförmiger Form hat keine Berechtigung; der eigentümliche Geruch beim Verbrennen des Se entsteht (Bestätigung der Angabe von Sacc, oben) durch Ggw. geringer Spuren von Feuchtigkeit und B. von H_2Se. Lenher.

Nach Rathke (*Ber.* **36**, (1903) 600; *C.-B.* **1903**, 1, 688) ist der Rettiggeruch beim Erhitzen des Se auf spurenweises Auftreten von CSe_2 zurückzuführen, denn der Geruch entsteht nur beim Erhitzen von Se auf Kohle, nicht auf Porzellan. Rathke.

B. Selensesquioxyd. Se_2O_3?

Die beim Lösen von Se in H_2SeO_4 auftretende Grünfärbung beruht wahrscheinlich auf der B. eines Oxydes: Se_2O_3, analog $SeSO_3$ und S_2O_3. Cameron u. Macallan (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1890) 13; *Chem. N.* **59**, (1889) 267; *Monit. scient.* [4] **3**, (1889) 1036; *J. B.* **1889**, 388). Vgl. bei Selen, Schwefel und Sauerstoff.

C. Selendioxyd. SeO_2.

Berzelius. Vgl. Literatur von Se, S. 705.
Sacc. *Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 119.
Thomsen. *Ber.* 2, (1869) 598.
Hinsberg. *Ann.* **260**, (1890) 40; *Ber.* **22**, (1889) 862 und 2895; **23**, (1890) 1393; **24**, (1881) R. 5.

Früher *Selensäure*, dann *Selenige Säure* genannt; *Selenigsäureanhydrid.*

I. *Geschichte.* — Zuerst erhalten von Berzelius beim Verbrennen von Se an der Luft oder in O-Atmosphäre. Vgl. Bildung.

II. *Bildung.* — Beim Verbrennen von Se an der Luft oder in O, wobei nach Berzelius auch etwas SeO (vgl. dieses, oben) entsteht. — Bei Einw. von Selendämpfen auf SO_2Fl_2 unter Luftabschluß, nach: $2SO_2Fl_2 + SiO_2$

$+ Se = SeO_2 + 2SO_2 + SiFl_4$. MOISSAN u. LEBEAU (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 251).

III. *Darstellung.* — 1. Man erhitzt Se in einer Glaskugel bis zum Kochen und leitet Sauerstoff darüber, wobei Verbrennung erfolgt und SeO_2 sublimiert. — 2. Man löst das Se in warmer HNO_3 oder in Königswasser und erhitzt die Fl. in einer Retorte, wobei zuerst HNO_3 und HCl überdestillieren und später wasserfreies SeO_2 sublimiert. BERZELIUS. Beim Abdampfen gerät die Fl., sobald HNO_3 und W. völlig übergegangen sind, plötzlich in heftiges Wallen; es verflüchtigt sich viel SeO_2, und der Rest erstarrt in der Retorte zur schneeartigen Masse. WOHLWILL (*Ann.* **114**, (1860) 169; *J. B.* **1860**, 87). — Ein solches explosionsartiges Verhalten beim Abdampfen konnten weder J. THOMSEN noch TOPSÖE jemals bemerken. TOPSÖE (*Krystallogr.-kemiske Unders. ov. de selens. Salte, Kopenhagen* **1870**, 5). — Vgl. CLAUSNIZER (Darst. von H_2SeO_3, S. 761). — 3. Um völlig reines SeO_2 zu erhalten, löst man das nach 2) bereitete und bis zu beginnender Sublimation erhitzte SeO_2 in W., versetzt mit Barytwasser, so lange eine abfiltrierte Probe noch einen bleibenden Nd. mit Barytwasser gibt, wodurch beigemengte H_2SeO_4 und H_2SO_4 (bei Schwefelgehalt des angewandten Se) gefällt werden, dampft zur Trockne und sublimiert. J. THOMSEN (*Ber.* 2, (1869) 598).

IV. *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Aussehen; Geschmack; Geruch; Verhalten an der Luft.* — Sublimiert in weißen, oft zwei Zoll langen, vierseitigen Nadeln von besonderem Glanze, oder bei zu großer Wärme der Stelle, an welcher es sich ansetzt, als dichte durchscheinende weiße Masse. — Schmeckt zuerst rein sauer, später brennend. — SeO_2-Dämpfe haben einen stechenden Geruch. — Zieht an der Luft Feuchtigkeit an. BERZELIUS. — Das nach III, 3) bereitete SeO_2 ist weit luftbeständiger als das gewöhnliche. J. THOMSEN.

2. *Spezifisches Gewicht.* — $D.^{15.3} = 3.9538$ (bezogen auf W. von gleicher Temp.) CLAUSNIZER (*Ann.* **196**, (1879) 265).

3. *Verhalten beim Erhitzen.* — Bei gewöhnlichem Luftdruck nicht schmelzbar, aber etwas zusammenklebend. Verdampft nahe unter dem Sdp. von H_2SO_4 und gibt einen Dampf, welcher wie Cl gefärbt ist. BERZELIUS. — Schmilzt beim Erhitzen auf 340° in einer mit trockener Luft gefüllten und dann zugeschmolzenen Röhre und erstarrt wieder zu einer harten, weißen Masse von kristallinischer Struktur. CHABRIÉ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **20**, (1890) 202; *Ber.* **23**, (1890) R. 660).

4. *Bildungswärme.* — Se,O_2 . . . + 57,710 Kal., THOMSON (*J. B.* **1872**, 67); Se(glasig),O_2 . . . + 57.079 Kal. THOMSON (*Thermochem. Untersuch.* **1882**, Bd. 2, S. 272). — Se_α (amorph, in CS_2 l.) + O_2 . . . + 57.25 Kal., Se_β (monoklin, in CS_2 l.) + O_2 . . . 56.20 Kal.; Se_γ (metallisch, in CS_2 unl.) + O_2 . . . 55.82 Kal. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 615).

5. *Absorptionsspektrum.* — Zeigt gleich nach dem Verdampfen in einem Porzellanrohr von 50 cm Länge ein im Rot kontinuierliches, im übrigen Teil, namentlich in Blau und Violett, reich mit Absorptionslinien ausgestattetes Spektrum. GERNEZ (*Compt. rend.* 74, (1872) 803; *J. B.* **1872**, 139).

V. *Chemisches Verhalten.* 1. *Gegen Wärme und Licht.* — Wärme und Licht verändern SeO_2 nicht. BERZELIUS.

2. *Gegen Elemente.* — SeO_2 gibt in der Hitze ohne Zweifel an H, C, B, P, S und an viele Metalle den O ab. BERZELIUS. — Wird beim Erhitzen im H-Strom zu Se reduziert. KLAGES (*Chem. Ztg.* **22**, (449). — Bleibt, mit Se erhitzt, größtenteils unverändert; nur ein geringer Teil verwandelt sich in SeO (vgl. dagegen dieses, S. 757). BERZELIUS. — Erhitzt man SeO_2 und S in einem mit CO_2 gefüllten Einschmelzrohr bis nahe an den Schmelzpunkt des S, so scheidet sich bald schwarzes Se ab; nach dem Erkalten

enthält die Röhre fl. SO_2 (vgl. S. 747). KRAFFT u. STEINER (*Ber.* **34**, (1901) 560; *C.-B.* **1901**, 1, 827).

3. *Gegen H_2S, SO_2, H_2SO_4, H_2SeO_4.* — Mit H_2S werden S und Schwefelselen gebildet. DITTE (*Ber.* **9**, (1876) 1432). — Wasserfreies SeO_2 läßt sich bei keiner Temp. durch wasserfreies SO_2 reduzieren. Man kann SeO_2 in einem Strom von SO_2 unverändert sublimieren, vermutlich, weil die für den Eintritt der Rk. nötige Temp. höher liegt, als die Dissoziationstemp. von SO_3. SCHULZE (*Ber.* **18**, (1885) R. 655; *J. prakt. Chem.* **32**, (1885) 390). — Löst sich in Schwefelsäuremonohydrat, besonders in der Wärme, und scheidet sich beim Abkühlen wieder aus (vgl. bei $SeSO_3$ und bei SeO_2,SO_3. METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 231; *C.-B.* **1898**, 2, 959). — Die Lsg. von SeO_2 in H_2SO_4 gibt mit Alkaloiden charakteristische Färbungen. MECKE (*Z. öffentl. Chem.* **5**, 351; *C.-B.* **1899**, 2, 683). — Löst sich beim Erwärmen in Selensäuremonohydrat H_2SeO_4 und kristallisiert beim Erkalten größtenteils wieder aus. Hierbei findet nicht B. einer der Dithionsäure analogen Säure statt, vgl. d. Bd. S. 594 unter c). CAMERON u. MACALLAN (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1890) 20; *Chem. N.* **59**, (1889) 232; *Ber.* **22**, (1889) R. 477; *J. B.* **1889**, 391).

4. *Gegen NaCl; gegen HCl, HBr. HJ, HFl, HCN.* — Gibt bei Destillation mit NaCl Selenoxychlorid, nach: $2SeO_2 + 2NaCl = Na_2SeO_3 + SeOCl_2$. CAMERON u. MACALLAN (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1890) 35; *Chem. N.* **59**, (1889) 269; *J. B.* **1889**, 391; *Ber.* **22**, (1889) R. 477). — Absorbiert trockenen HCl unter B. von $SeO_2,2HCl$ (gelbe Fl., welche bei 26° dissoziiert); bei längerer Einw. von gasf. HCl geht diese Verb. in $SeO_2,4HCl$ (unbeständige, gelbe, kristallinische Masse) über. Analog entstehen mit HBr: $SeO_2,4HBr$ (stahlgraue Flimmer, welche bei 55° dissoziieren) und $SeO_2,5HBr$ (zersetzt sich oberhalb 65° in Br und Se). Ebenso verbindet sich SeO_2 mit HCN und HFl zu nicht näher untersuchten Verbb., aber nicht mit HJ, das sofort unter B. von H_2O, J und Se zersetzt wird. DITTE (*Ber.* **9**, (1876) 1130 und 1432; *Ann. Chim. Phys.* [5] **10**, (1877) 82). — Wasserfreie HCN wirkt nach ein- bis zweistündigem Erwärmen auf 100° plötzlich ein unter teilweiser Reduktion. Durch Erhitzen mit HCN und Essigsäureanhydrid bilden sich gelbliche Kristalle, welche die Zus. $H_2Se_2(CN)_2O$ haben und sehr wahrscheinlich verunreinigtes $Se_2(CN)_2$ sind. HINSBERG (*Ann.* **260**, (1890) 140; *Ber.* **24**, (1891) R. 5).

5. *Gegen NH_3, PH_3, PCl_3.* — NH_3 wirkt auf SeO_2 zersetzend ein unter Entw. von N und Ausscheidung von Se. MICHAELIS (*Z. Chem.* [2] **6**, 460; *J. B.* **1870**, 246). — Leitet man trockenes NH_3 durch eine Lsg. von SeO_2 in absolutem A., so soll sich nach CAMERON u. MACALLAN (*Proc. Roy. Soc.* **44**, (1888) 112; *Ber.* **21**, (1888) R. 823; *J. B.* 1888, 503) *selenosaminsaures Ammonium* ausscheiden (vgl. dieses). — Dagegen geben nach DIVERS u. HADA (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 101; *C.-B.* **1899**, 1, 1162) SeO_2 und NH_3 beim Lösen in gut gekühltem Alkohol $C_2H_5(NH_4)SeO_3$. — Leitet man PH_3 in eine alkoh. Lsg. von SeO_2, so entsteht ein hellgelber Nd., der P und Se enthält und sich direkt unter Ausscheidung von rotem Se zersetzt, während der größte Teil des Se als $(C_2H_5)_2Se$ gelöst bleibt. CAMERON (*Chem. N.* **66**, (1892) 271; *C.-B.* **1893**, 1, 9).

6. *Gegen organische Körper; Löslichkeit in Alkohol usw.* — An organische Körper gibt SeO_2 in der Hitze jedenfalls den O ab. BERZELIUS. — Leicht lösl. in *Alkohol*. BERZELIUS. — Die Lsg. in gewöhnlichem 96 %igem A. trocknet über H_2SO_4 zu einem dicken Sirup ein, der nach längerem Verweilen im Exsikkator A. und W. vollständig abgibt unter Rückbildung von SeO_2. Aus der Lsg. in absolutem A. scheiden sich beim Verdunsten

über $CaCl_2$ bis zu 1 qcm große, durchsichtige, quadratische Tafeln aus, die entweder SeO_2 mit Kristallalkohol oder eine chem. Verb. (äthylselenige Säure) darstellen. Ber. für SeO_2,C_2H_5OH: 15.35 % C und 3.82 % H; gef.: 14.86 % C und 3.94 % H. — SeO_2 bzw. äthylselenige Säure ist mit Alkoholdämpfen etwas flüchtig; die Dämpfe einer sd. Lsg. von SeO_2 in A. verbrennen beim Anzünden mit der charakteristischen blauen Selenflamme. HINSBERG (*Ann.* **260**, (1890) 40; *Ber.* **24**, (1891) R. 5). — In *reinem Benzol* sind SeO_2 und das Hydrat H_2SeO_3 weder l. noch zersetzlich. Unreines Bzl. (D.[7] = 0.8799) wird in Berührung mit beiden und deren wss. Lsg. in der Kälte langsam, in der Wärme rasch gelb und verursacht eine Rotfärbung der festen Säure oder der wss. Lsg. infolge Ausscheidung von Selen. CLAUSNIZER (*Ann.* **196**, (1879) 265). — Benzol zeigt in der Kälte keine Einw.; bei Ggw. von $AlCl_3$ findet Entw. von HCl statt. Erhitzt man SeO_2 mit unvollständig getrocknetem Bzl. zum Sieden, so erhält man beim Abkühlen das kristallisierte Hydrat H_2SeO_3 (vgl. dieses S. 761) CHABRIÉ (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 788; *J. B.* **1889**, 1941; *Ann. Chim. Phys.* [6] **20**, (1890) 202; *Ber.* **23**, (1890) R. 660). — L. in gewöhnlichem, wasserhaltigem *Eisessig*; beim Erkalten kristallisiert H_2SeO_3 aus. — Wird von *Essigsäureanhydrid* nur spärlich in der Siedhitze gelöst; beim Erkalten kristallisiert SeO_2 wieder aus; erhitzt man Essigsäureanhydrid mit SeO_2 auf 180 bis 200°, so wird SeO_2 zu Se reduziert. — *Anilin* bildet in der Kälte bei Ggw. von Wasser $C_6H_5NH_2,H_2SeO_3$. — Löst sich in *Phenylmerkaptan*, wahrscheinlich unter B. von $Se(SC_6H_5)_2$. — Mit *Harnstoff* tritt in absolut alkoh. Lsg. keine Rk. ein; *Thioharnstoff* wird anscheinend glatt oxydiert. — *Phenylhydrazin* und *Hydroxylamin* reduzieren zu Se. HINSBERG. — Wird von Phenylhydrazin schon bei gewöhnlicher Temp. unter Erwärmung und N-Entw. zu Se reduziert. Bei Einw. von Phenylhydrazin auf eine gut gekühlte alkoh. Lsg. von SeO_2 wird zuweilen ein unbeständiges Organosol des Se (Pseudolösung des Elementes in Alkohol) gebildet. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 257; *C.-B.* **1902**, 2, 1309). — Reagiert mit aromatischen Orthodiaminen unter Austritt von zwei Mol. W. und B. von Piaselenolen und Chinoxalinen, d. h. im Sinne eines Orthodiketons. Diese Reaktionsweise des SeO_2 wird anderen organischen Körpern (Phenylhydrazin, Anilin usw., vgl. oben) gegenüber nirgends beobachtet. HINSBERG (*Ber.* **22**, (1889) 862 und 2895; **23**, (1890) 1393; **24**, (1891) R. 5; *Ann.* **260**, (1890) 40).

Verhalten gegen W. vgl. bei wss. H_2SeO_3, S. 761; gegen wss. Alkalihydroxyde vgl. bei Seleniten, S. 765.

	Berechn. von BERZELIUS.	SACC. Mittel.		Vol.	Spez. Gew.	MITSCHERLICH.
Se	71.26	71.05	Selendampf	1	5.4867	
2O	28.74	28.95	Sauerstoffgas	2	2.2113	
SeO_2	100.00	100.00		2	7.6980	
				1	3.8490	4.03

BERZELIUS vermittelt die Zus. von Selendioxyd durch Zers. des Selentetrachlorids mit W., Ueberführen der HCl in AgCl und Umrechnung des Cl auf Sauerstoff. So ergab sich die Formel SeO_2 (ber. Werte vgl. oben).

VERNON (*Chem. N.* **64**, (1891) 54; *J. B.* **1891**, 180) schließt aus Siedepunktsregelmäßigkeiten auf die *Molekularformel* $(SeO_2)_4$.

D. Selenige Säure. H_2SeO_3.

BERZELIUS. Vgl. bei Se, S. 705.
CLAUSNIZER. *Ann.* **196**, (1879) 265; *J. B.* **1879**, 205.
Selenite: BERZELIUS.
MUSPRATT. *Quart. Journ. Chem. Soc.* **2**, (1850) 52.
NILSON. *Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 253; **23**, (1875) 260, 353, 494; *J. B.* **1874**, 208; *Ber.* **9**, (1875) 655.
BOULZOUREANO. *Bull. soc. chim.* [2] **48**, (1887) 209; *Ber.* **20**, (1887) R. 774; *Ann. Chim. Phys.* [6] **18**, (1889) 289 und 343; *Ber.* **23**, (1890) R. 81.

Geschichte. — BERZELIUS erkannte die Natur des von ihm dargestellten SeO_2 (vgl. S. 757) als Säureanhydrid und stellte durch langsames Abkühlen der gesättigten wss. Lsg. das kristallisierte Hydrat H_2SeO_3 dar.

Uebersicht: I. Hydrat H_2SeO_3, S. 761. — II. Wäßrige selenige Säure, S. 761. — III. Selenite, S. 765. — IV. Physiologisches Verhalten, S. 766. — V. Konstitution, S. 766. — VI. Analytisches, S. 768.

I. Hydrat H_2SeO_3. 1. *Darstellung.* — a) Durch Abkühlen einer Lsg. von wasserfreiem SeO_2 in dem fünften Teile seines Gewichtes h. Wassers. WEBER (*Pogg.* **118**, (1863) 479; *J. B.* **1863**, 153). Vgl. BERZELIUS. — Man löst Se in warmer HNO_3, verdampft die Lsg. zur Trockene und erhitzt den trockenen weißen Rückstand in einem Kolben mit kurzem, weitem Halse in einem Bade von Eisenfeilen so lange, bis sich kein Wasserdampf mehr an einem kalten, darüber gehaltenen Uhrglase kondensiert, und etwas SeO_2 in den Hals sublimiert. Das so erhaltene SeO_2 (vgl. auch Darst. von SeO_2, S. 758) wird (anstatt in $^1/_5$ seines Gewichtes h. Wassers, WEBER, oben) in überschüssigem h. W. gelöst. Man dampft die Lsg. rasch über freier Flamme (wenn sich Spuren von Se ausscheiden, unter Zusatz eines Tropfens HNO_3) so lange ab, bis plötzlich das Entweichen von Wasserdämpfen aufhört und die Fl. Syrupkonsistenz hat. Bei langsamem Erkalten schießen große Kristalle von H_2SeO_3 an zwischen ganz wenig Mutterlauge, von der die Kristalle durch Abpressen zwischen Filtrierpapier leicht gereinigt werden können. CLAUSNIZER (*Ann.* **196**, (1879) 265). — b) Durch Verdampfen einer gesättigten Lsg. von SeO_2 über H_2SO_4. MICHAELIS (*Z. Chem.* [2] **6**, 460; *J. B.* **1870**, 246). — c) Man erhitzt SeO_2 mit unvollständig getrocknetem Bzl. und kühlt ab. CHABRIÉ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **20**, (1890) 202; *Ber.* **23**, (1890) R. 660). — d) Ebenso entzieht SeO_2 dem wasserhaltigen Eisessig W. und kristallisiert als H_2SeO_3 aus (vgl. S. 760). HINSBERG (*Ann.* **260**, (1890) 40; *Ber.* **24**, (1891) R. 5).

2. *Eigenschaften.* a) *Aussehen.* — Große, der Länge nach gestreifte, dem Salpeter sehr ähnliche Kristalle, bei rascher Kristallisation kleine Körner, BERZELIUS; wasserhelle Kristalle, WEBER; große, hexagonale Prismen. MICHAELIS.

b) *Spezifisches Gewicht.* — $D.^{15.3} = 3.0066$, bezogen auf W. von gleicher Temp. CLAUSNIZER (*Ber.* **11**, (1878) 2010).

c) *Verhalten an der Luft; beim Erhitzen.* — Die Kristalle verwittern an trockener Luft und ziehen an feuchter leicht W. an. WEBER. — Die großen Kristalle werden über konz. H_2SO_4 nach einiger Zeit trübe und undurchsichtig; das trockene Pulver von H_2SeO_3 zeigte bei mehrmaligem Wägen nach je zwei Stunden beträchtliche Gewichtsabnahme. An feuchter Luft zieht es rasch W. an und scheint rascher zu zerfließen als SeO_2. CLAUSNIZER. — Gibt beim Erhitzen anfänglich W. ab; erst bei viel stärkerem Erhitzen sublimiert trocknes SeO_2. BERZELIUS.

Verhalten gegen Benzol vgl. bei SeO_2, S. 760.

d) *Zusammensetzung.* — WEBER findet für Se 60.3 und 60.4 %, während die Formel 61.15 % erfordert. Das Hydrat enthält demnach nach WEBER 13.98 % H_2O, zu welchem Resultat auch direkte Wasserbest. annähernd führten.

II. Wäßrige selenige Säure. 1. *Bildung.* — Beim Erhitzen von Se mit HNO_3 oder Königswasser, oder mit H_2SO_4 und Braunstein. BERZELIUS. Auch beim Kochen von konz. H_2SO_4 mit Selen. GMELIN. Kalte HNO_3 wirkt fast gar nicht, heiße lebhaft; noch schneller wirkt Königswasser. BERZELIUS. Dabei bildet sich auch etwas Selensäure. FISCHER (*Pogg.* **67**, (1846) 411). J. THOMSEN (*Ber.* **2**, (1869) 598). Vgl. Bildung von SeO_2, S. 757.

2. *Darstellung.* — Man löst das Hydrat H_2SeO_3 oder das Anhydrid SeO_2 in W. — Das Hydrat H_2SeO_3 löst sich sehr leicht in k. W.; in h. W. fast in jedem Verhältnis; das Anhydrid SeO_2 ist sehr hygroskopisch

(vgl. S. 758 und 761). BERZELIUS. — Die Löslichkeit von SeO_2 in W. beträgt zwischen -3^0 und $+36^0$: $45.0 + 0.7692$ t. ETARD (*Compt. rend.* **106**, (1888) 742; *J. B.* **1888**, 264). — Beim Lösen von 1 Mol. SeO_2 (kristallisiert) in 400 Mol. W. werden 0.920 Kal. absorbiert. THOMSEN (*Ber.* **6**, (1873) 713).

3. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Spezifisches Gewicht.* — Nach DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 150; *C.-B.* **1905**, 1, 1693):

1 Vol. H_2SeO_3 ($D.^{18}$ = 1.4386)	+0.5 Vol. W.:	$D.^{18}$ = 1.3179
1 „ „ „ = 1.4386)	+1 „ „	$D.^{17.7}$ = 1.2337
1 „ „ „ = 1.4386)	+1.5 „ „	$D.^{16.6}$ = 1.2045
1 „ „ „ = 1.4386)	+2 „ „	$D.^{14}$ = 1.1984
1 „ „ „ = 1.4386)	+2.5 „ „	$D.^{17}$ = 1.1712
1 „ „ „ = 1.4386)	+3 „ „	$D.^{19.2}$ = 1.1600
1 „ „ ($D.^{15.8}$ = 1.4698)	+0.5 „ „	$D.^{16.5}$ = 1.3191
1 „ „ „ = 1.4698)	+1 „ „	$D.^{13}$ = 1.2515
1 „ „ „ = 1.4698)	+1.5 „ „	$D.^{14.2}$ = 1.2074
1 „ „ „ = 1.4698)	+2 „ „	$D.^{17}$ = 1.1992
1 „ „ „ = 1.4698)	+2.5 „ „	$D.^{16.5}$ = 1.1793
1 „ „ „ = 1.4698)	+3 „ „	$D.^{14.2}$ = 1.1678

b) *Thermochemisches.* — α) *Bildungswärme:* (SeO_2 (krist.), aq) ... −0.920 Kal. (vgl. oben); (Se,O_2, aq) ... +56.790 Kal. THOMSEN (*J. B.* **1872**, 67). In den Thermochem. Untersuch. 1882, Bd. 2 gibt THOMSEN die Werte: (Se,O_2, aq) ... +56.336 Kal.; ausgehend von $SeCl_4$ ... +55.976 Kal. — β) *Neutralisationswärme*: SeO_2 aq, 2NaOH aq ... +27.020 Kal., THOMSON.

c) *Molekularrefraktion.* — Beträgt bei wss. H_2SeO_3 von 30.6 bis 23.0 % für die D-Linie: 26.98 bis 26.84. Die mittlere Abnahme der Molekularrefraktion beim Verdünnen beträgt also für 1 % = 0.018. GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 846).

d) *Thermoelektrizität.* — Wss. H_2SeO_3 macht eine Ausnahme von der Regel, daß saure Fl. in Berührung mit erhitzten Platten von Pt, Au oder Pd thermoelektropositiv werden. GORE (*Proc. Roy. Soc.* 27, (1878) 513; *J. B.* **1878**, 135).

4. *Chemisches Verhalten.* a) *Gegen Oxydationsmittel.* — Starke Oxydationsmittel, wie Chlorwasser, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2, führen H_2SeO_3 in H_2SeO_4 über. — Dem Uebergang in wss. H_2SeO_4 entspricht eine sehr geringe Wärmetönung (vgl. bei H_2SeO_4). Daraus erklärt sich die schwierige Oxydierbarkeit von H_2SeO_3. METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 230; *Compt. rend.* **127**, (1898) 52; *J. B.* **1898**, 413). — *Kaliumpermanganat* wirkt nicht wie bei wss. H_2SO_3 unter B. einer der Dithionsäure — (vgl. diese S. 595 unter 3); ferner bei wss. H_2SO_3, S. 459 unter i) — analogen Verb., sondern scheidet orangegelbes $Mn_2O_3,4SeO_2$ ab. Diese Verb. wird von wss. H_2SO_3 unter Se-Abscheidung gelöst; geht beim Erhitzen auf 140° in geschlossener Röhre in grüne Prismen von $Mn_2O_3,2SeO_2$ über, die sich in Berührung mit H_2SeO_3 sehr langsam in die kristallinische, rote Verb. $Mn_2O_3,3SeO_2,5H_2O$ verwandeln. (Vgl. Bd. III, 2, 294). LOUGIER (*Bull. soc. chim.* **47**, (1887) 915; *Ber.* **20**, (1887) R. 684). — Wss. H_2SeO_3 wird durch überschüssiges Permanganat vollständig oxydiert nach: $4SeO_2 + 2KMnO_4 = 3SeO_3 + K_2SeO_4 + Mn_2O_3$. In verdd. Lsgg. löst sich das gebildete Mn_2O_3 nicht in der entstehenden H_2SeO_4. Bei genauem Arbeiten enthält die äußerst schwach rosa gefärbte Lsg. außer H_2SeO_4 und K_2SeO_4 kein Mangan (nur etwa $^1/_{10\,000\,000}$ $KMnO_4$). METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 208). Vgl. Darst. von H_2SeO_4.

b) *Gegen Reduktionsmittel.* — Diese bewirken meist Selenabscheidung. — α) *Gegen Wasserstoff in statu nascendi (Metall und Säure).* — Wird durch H nur im statu nascendi reduziert. CHABRIÉ (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 788; *J. B.* **1889**, 1942). — Die mit HCl gemischte H_2SeO_3 setzt auf Fe oder Zn das Se als dunkelkupferrote Haut und in rotbraunen oder schwärzlichgrauen Flocken ab, je nach der Temp. Auf Fe setzt sich neben freiem Se auch FeSe ab. — Aehnlich verhält sich die mit anderen Säuren gemischte H_2SeO_3: ist es H_2SO_4, so setzt sich das Se auf Zn sehr langsam ab und ist schwefelhaltig; enthält die Fl. zugleich arsenige Säure, so wird das Se äußerst langsam gefällt. BERZELIUS. — Alle Metalle

von Zn bis zu Ag (also nicht Au, Pt, Pd) fällen das Se aus der mit H_2SO_4 gemischten H_2SeO_3: Ag läuft darin gelb und braun an, indem es sich mit Ag_2Se bedeckt, und zeigt diese Erscheinung in Fll., welche nur $^1/_{50000}$ bis $^1/_{20000}$ Se enthalten. Fischer (*Kastn. Arch.* **13**, 228; *Pogg.* **10**, (1827) 152). — Kupferdraht wird beim Erhitzen in einer Lsg. von H_2SeO_3 in verd. HCl schwarz beschlagen, und die Fl. trübt sich von ausgeschiedenem Se. Beim Erhitzen in einer Glasröhre gibt der Draht schwarzen, metallglänzenden Beschlag von CuSe und wird nach dem Glühen dunkel bleigrau. Silberdraht verhält sich ähnlich. H. Reinsch (*N. Jahrb. Pharm.* 25, 202; *J. B.* **1866**, 130). — Zn löst sich in konz. H_2SeO_3 unter Zers. derselben und B. von ZnSe, freiem Se und übersaurem Zinkselenit, das beim Verdunsten der Lsg. bei gewöhnlicher Temp. auskristallisiert. Wöhler (*Ann.* **63**, (1847) 279; *J. B.* **1847** u. **1848**, 435).

β) Gegen H_2S. — Durch H_2S wird aus wss. H_2SeO_3 ein Prod. gefällt, das von manchen Forschern als eine chemische Verb. (Schwefelselen), von anderen als ein aus S und Se in wechselnden Verhältnissen bestehender Nd. angesehen wird. Vgl. bei Selen und Schwefel. — In heißen Lsgg. tritt noch Bildung von H_2SO_4 und Se ein. Divers u. Shimidzu (*Ber.* **18**, (1885) 1212). — Die vollständige Zers. durch H_2S erfolgt ebenso schwierig wie die der Arsensäure. Rose (*Pogg.* **42**, (1837) 538).

γ) Gegen wässrige H_2SO_3. — Wss. H_2SO_3 oder Alkalisulfite fällen aus wss. H_2SeO_3 unter allmählichem Zusatz von HCl in der Kälte und im Dunkeln sehr langsam, in der Wärme oder im Sonnenlichte rasch das Se in roten oder rotschwarzen Flocken, nach: $SeO_2 + 2H_2SO_3 = Se + 2H_2SO_4$. Erst bei halbstündigem Kochen ist die Fällung vollständig. Enthält das Gemisch HNO_3, so erfolgt nicht eher vollständige Fällung des Se, als bis die HNO_3 durch genug SO_2 zersetzt ist; daher ist es besser, eine solche Fl. zuvor durch Abdampfen mit HCl von HNO_3 zu befreien, und erst dann mit SO_2 zu behandeln. Berzelius. — Im Gegensatz zu der Ansicht, daß H_2SeO_3 durch SO_2 nur bei Ggw. von HCl reduziert wird, findet nach Schulze (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 390; *Ber.* **18**, (1885) R. 655) diese Reduktion auch in rein wss. Lsg. statt, wenn beide Stoffe im Verhältnis $2SO_2 : 1SeO_2$ aufeinander einwirken. Bei jeder Ueberschreitung nach der einen oder anderen Seite ist die Reduktion unvollständig oder bleibt ganz aus. Bei einem Ueberschuß von SO_2 entsteht $H_2SeS_2O_6$; bei einem Ueberschuß von SeO_2: $H_2Se_2SO_6$ (vgl. Selentrithionsäure). — Das ausgeschiedene Se befindet sich in kolloidalem Zustande (vgl. S. 721). — Die Rk. ist von Wärmeentw. begleitet: $2(SO_2,aq,O) - (Se,O_2,aq) = 2 \times 63.63$ Kal. (vgl. S. 532) $- 56.16$ Kal. (vgl. S. 762) $= \ldots + 71.100$ Kal. Schulze. Vgl. auch Divers (*Ber.* **19**, (1886) 1369).

δ) Gegen Thiosulfat; gegen Hydrosulfit. — $(NH_4)_2S_2O_3$ fällt in der Kälte nur eine Spur von schwefelhaltigem Se, beim Kochen mehr, noch mehr bei Zusatz von HCl. Rose (*Pogg.* **33**, (1834) 239). — $Na_2S_2O_4$ wirkt reduzierend unter B. eines roten Nd. von Se. Brunck (*Ann.* **336**, (1904) 281; *C.-B.* **1905**, 1, 11).

ε) Gegen HCl und HJ. — Beim Verdampfen wäßriger H_2SeO_3 mit HCl verflüchtigt sich eine geringe Menge der ersteren, wohl als Chlorselen. Man darf daher bei genaueren Bestimmungen nicht mit HCl und noch weniger mit Königswasser kochen. Rathke. Nach Berzelius erleidet H_2SeO_3 durch Kochen mit HCl keine Zersetzung. — Mit wss. HJ findet Reduktion unter Ausscheidung von J und Se statt. Peirce (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 409; *Ber.* **29**, (1896) R. 1007); Muthmann u. Schäfer (*Ber.* **26**, (1893) 1008; *C.-B.* **1893**, 2, 9). Vgl. auch Gooch u. Reynolds (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **50**, (1895) 254; *Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 248; *C.-B.* **1895**, 2, 751). Vgl. Analytisches, S. 747.

ζ) Gegen phosphorige und unterphosphorige Säure. — H_3PO_3 wirkt ähnlich wie wss. H_2SO_3, aber langsamer. Rose (*Pogg.* **113**, (1861) 472; *J. B.* **1861**, 827); Gutbier (*Z. anorgan. Chem.* **41**, (1904) 448; *C.-B.* **1904**, 2, 1480). — Auch durch unterphosphorige Säure wird H_2SeO_3 in schwach alkal. Lsg. reduziert. Gutbier u. Rohn (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 448; *C.-B.* **1903**, 1, 993). — Vgl. Analytisches, S. 747.

η) *Gegen Hydroxylamin- und Hydrazinsalze.* — Dieselben scheiden gleichfalls Se aus. JANNASCH u. MÜLLER (*Ber.* **31**, (1898) 2388 und 2393; *C.-B.* **1898**, 2, 1035). Vgl. Analytisches, S. 747.

ϑ) *Reduktion durch alkoholische Gärung.* — Wird durch alkoholische Gärung unter Abscheidung von Se reduziert. CHABRIÉ (*Bull. soc. chim.* [2] **50**, (1888) 133; *J. B.* **1888**, 1425).

c) *Reaktion mit Magnesiamischung.* — Gibt mit Magnesiamischung analog der H_3PO_4 und H_3AsO_4 die nämliche, charakteristische, kristallinische Fällung mit ganz den gleichen, unter dem Mikroskop deutlich sargdeckelähnlichen Kriställchen. v. GERICHTEN (*Ber.* **7**, (1874) 30).

d) *Verhalten gegen organische Körper.* — Glucose (zwei bis drei T. konz. Lsg. auf 1 T. H_2SeO_3) fällt nach dem Einengen der Lsg. in der Kälte ziegelrotes oder hellrotbraunes, pulverförmiges, in CS_2 unl. Se. — Dampft man eine wss. Lsg. von Glucose und H_2SeO_3 oder H_2SeO_4 vorsichtig ein, so färbt sich dieselbe zunächst rot und scheidet dann sehr fein verteiltes, *amorphes*, braunrotes Se ab, das durch doppelte und dreifache Filter hindurchgeht und sich nur äußerst langsam zu Boden setzt; die Fl. ist im durchfallenden Lichte grün, im auffallenden Lichte rotbraun. Nach dem Absetzen des Se und Dekantieren der nun hellgelben Fl. scheidet sich daraus nach einigen Tagen rotbraunes, sehr lockeres, *kolloidales* Se ab, das sich in W. teilweise wieder mit roter Farbe löst. Allmählich ballt es sich zusammen und verliert zum Teil seine Fähigkeit zur Emulsionsbildung. — Dampft man die Lsg. von Glucose und H_2SeO_3 auf offenem Feuer ein, so scheidet sich, wenn die Fl. etwas überhitzt wird, das Se augenblicklich ab; es erweicht sodann, ohne richtig zu schmelzen, und bläht sich stark auf, indem es die Konsistenz von geschmolzenem Siegellack annimmt. In diesem Zustande wird es von k. W. gehärtet, aber nicht angegriffen, von h. W. dagegen von neuem erweicht und schließlich in demselben emulsionsartig verteilt. Es ist bei gewöhnlicher Temp. unl. in reinem CS_2. Mehrstündiges Erhitzen auf 85 bis 90° ist ohne Einfluß auf die wss. Selenemulsion; wird die Fl. jedoch einige Minuten gekocht, so tritt geringe Abscheidung von schwarzem, mikrokristallinischem Se ein, das in CS_2 unl. ist, aber in Berührung damit einen rötlichen Schimmer annimmt. —

Im allgemeinen reduzieren organische Reduktiosmittel H_2SeO_3 zu einer Varietät von rotem, amorphem, bei Zimmertemp. in CS_2 unl. Se, das sich gegen 100° teilweise in schwarzes Se verwandelt: Weiße, wss. H_2SeO_3 (D. = 1.4) geht beim allmählichen Erhitzen mit kristallisierter oder sehr konz. *Ameisensäure* bis zum Sieden unter Entw. von CO_2 in rotes und tiefbraunes Se über; bei der Erhitzung mit kristallisierter *Oxalsäure* entwickelt sich CO_2 mit wenig CO, es findet teilweise Reduktion unter Abscheidung von rotbraunem Se statt. *Malonsäure* reduziert in der Siedehitze sehr glatt zu tiefrotbraunem Se unter Entw. von CO_2. *Brenztraubensäure* reduziert bei wenig erhöhter Temp. zu rotbraunem Se. *Bernsteinsäure, Essigsäure* reduzieren nicht. *Lävulose* schlägt tiefrotbraunes, in CS_2 unl. Se nieder. (Vgl. Nachtrag.) *Paraldehyd* reduziert in der Wärme sehr rasch zu tiefbraunem, in CS_2 unl., in kalter, konz. H_2SO_4 teilweise l. Se und geht selbst unter rascher Depolymerisation in Essigsäure über. *Formaldehyd* (auch Trioxymethylen) reduziert nur schwach und langsam zu rotbraunem oder tiefrotem, in CS_2 unl. Se. *Oenanthol* liefert in der Wärme braunes, in CS_2 unl. Se. *Benzaldehyd* (1.5 T. auf 1 T. H_2SeO_3, in konz. A. gelöst) scheidet beim Sieden allmählich eine sehr kleine Menge von rotbraunem Se ab und bildet Benzoësäure und Acetaldehyd. OECHSNER DE CONINCK u. CHAUVENET (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1234; *Bull. Acad. Belg.* **1905**, 601; **1906**, 51; *C.-B.* **1906**, 1, 317, 991 und 1220).

Diphenylamin wird reduziert unter Blaufärbung (vgl. S. 499; Oxydationswirkung). LUNGE (*Ber.* 20, (1887) 2032). — Verhalten gegen Codein, Morphin, Acetylen vgl. d. Bd., S. 500, unten. — Analog den organischen Schwefelverbb. existieren äthylselenige Säure, RATHKE (*Ann.* 152, (1869) 308) und benzylselenige Säure, JACKSON (*Ber.* 7, (1874) 1277). Vgl. v. GERICHTEN (*Ber.* 7, (1874) 30); ferner bei SeO_2, S. 759.

III. Selenite; Selenigsaure Salze. — H_2SeO_3 ist zweibasisch und bildet *normale* Salze, M_2SeO_3, *saure* Salze, $MHSeO_3$, sowie mehrere *übersaure* Salze, die als molekulare Verbb. von saurem Salz und Säurehydrat: $MHSeO_3,H_2SeO_3$, BERZELIUS, oder auch als *Pyrosolenite*: $MHSe_2O_5$ (vgl. unten) aufzufassen sind. Auch höhere übersaure Salze sind bekannt, z. B. $ZnSe_4O_9$, $3H_2O$ (vgl. Bd. IV, 1. S. 45); ferner auch sehr wenig *basische* Salze. BERZELIUS. Vgl. unten; ferner bei den einzelnen Metallen.

1. *Bildung und Darstellung.* a) *Aus wss. H_2SeO_3 und Metallhydroxyden.* — Die Affinität der H_2SeO_3 zu den Hydroxyden ist beträchtlich; jedoch scheint sie immer derjenigen von H_2SO_4, H_3PO_4, H_3AsO_4 und H_3BO_3, in den meisten Fällen auch von HCl und HNO_3 nachzustehen. H_2SeO_3 zersetzt $PbCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $AgNO_3$. BERZELIUS. — b) *Beim Erhitzen von Se mit Alkali- und Erdalkalihydroxyden und -karbonaten.* — Hierbei entsteht zugleich Metallselenid. BERZELIUS. — Wss. NH_3, das man im geschlossenen Rohr mit Se erhitzt, erzeugt eine farblose Lsg. von $(NH_4)_2SeO_3$ und $(NH_4)_2Se$. FLÜCKIGER (*Pharm. Viertelj.* **12**, 321; *J. B.* **1863**, 172).

c) *In kristallisiertem Zustande.* — Man fällt ein Metallsalz durch Na_2SeO_3 und erhitzt den Nd. mit einer verd. Lsg von SeO_2 im geschlossenen Rohr auf 200°; oder man erhitzt die durch Einw. von wss. H_2SeO_3 auf Karbonate in der Kälte erhaltene Lsg. auf 200°. In einigen Fällen entstehen auch schon beim Verdampfen der Lsg. eines Karbonates in H_2SeO_3 oder einem Alkaliselenit gut kristallisierte Prodd. Auf diesem Wege sind dargestellt: 1. Selenite der zweiwertigen Metalle mit einfachem Atom; 2. Selenite der vierwertigen Metalle mit Doppelatom; 3. ammoniakalische Selenite (vgl. unten). BOULZOUREANO (*Bull. soc. chim.* **48**, (1887) 209; *Ber.* **20**, (1887) R. 774; *Ann. Chim. Phys.* [6] **18**, (1889) 289; *J. B.* **1889**, 392). — d) *Spezielle Darst. der sauren, übersauren und Pyroselenite.* — Vereinigt man Alkalihydroxyd mit so viel H_2SeO_3, daß die Fl. sich gegen Pflanzenfarben neutral verhält, so liefert sie beim Abdampfen Kristalle von *saurem* Alkaliselenit, während das neutrale Selenit mit alkal. Rk. gelöst bleibt. BERZELIUS. — Nach BERZELIUS lassen sich saure Selenite von Pb, Cu'', Ag und Hg' nicht darstellen; nach BOULZOUREANO (*Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 289; *Ber.* **23**, (1890) R. 81) existieren auch saure Selenite von Cu'' und Hg'. Vgl. Bd. II, 1, S. 86, 253 und 349; ferner bei den einzelnen Metallen. — *Uebersaure Selenite* bzw. *Pyroselenite* sind vielfach bekannt. Vgl. BERZELIUS; NILSON (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 253; **23**, (1875) 260, 353, 494; *J. B.* **1874**, 208; *Ber.* **9**, (1875) 655); BOULZOUREANO; MUTHMANN u. SCHÄFER (*Ber.* **26**, (1893) 1008); ferner bei den einzelnen Metallen.

2. *Eigenschaften.* a) *Reaktion.* — Die neutralen Alkaliselenite reagieren immer alkalisch; sie zeigen keinen der Säure eigentümlichen, sondern rein salzigen Geschmack. Die sauren Selenite reagieren sauer. BERZELIUS.

b) *Verhalten beim Erhitzen für sich und mit anderen Körpern.* — Beim Erhitzen geben manche Selenite die Säure vollständig ab, andere (wie das Bleisalz) einen Teil, andere gar keine. — *Wasserstoff* reduziert zu verunreinigten Seleniden; nur die Selenite der alkal. Erden und von Mg gehen unter Abscheidung von Se in Oxyde über. — Die Selenite entwickeln beim Glühen mit Kohle ohne Verpuffung CO und CO_2 und werden entweder unter Entwicklung von wenig Selendampf in Metallselenide verwandelt (Alkali- und viele schwere Metallselenite), oder sie entwickeln alles Se

und hinterlassen Metalloxyd (Erdalkaliselenite). BERZELIUS. — Die neutralen Alkaliselenite geben dabei stets Polyselenide und fast gar kein einfaches Selenid. RATHKE. In der inneren Lötrohrflamme auf Kohle mit Phosphorsalz oder Na_2CO_3 geschmolzen, geben die Selenite Rettiggeruch. Die durch Schmelzen mit Na_2CO_3 erhaltene Masse färbt Silberblech bei Wasserzusatz auf dieselbe Weise, wie die mit Schwefelverbb. erhaltene Masse. H. ROSE. — Beim Glühen mit NH_4Cl in einer Glasröhre oder Retorte sublimiert Selen. — H_2SO_4, H_3PO_4 und H_3PO_3 treiben in der Hitze die Säure aus. HCl ist ohne Wirkung (vgl. oben). BERZELIUS.

c) *Löslichkeit in Wasser und Säuren; in Ammoniak.* — Die neutralen Selenite von K, Na und NH_4 sind in W. löslich; Na_2SeO_3 und K_2SeO_3 sind nach MUSPRATT zerfließlich. Die übrigen neutralen Salze sind schwer oder gar nicht löslich; die sauren oder übersauren lösen sich leicht. Alle Selenite lösen sich in HNO_3, nur $PbSeO_3$ und Ag_2SeO_3 schwierig. BERZELIUS. Daher geben die in W. ll. Salze mit Barytsalzen einen in HCl oder HNO_3 l. Nd. H. ROSE. — Ein großer Teil der Selenite löst sich in NH_3; beim Verdampfen der Lsgg. an der Luft oder im Vakuum erhält man kristallisierte NH_3-Verbb. von dem Typus R_2SeO_3,NH_3 (R_2 = Zn, Cd, Cu, Ag_2). Die Cu-Verb. kristallisiert mit einem Mol. H_2O. BOULZOUREANO (*Ann. Chim. Phys.* [6] **18**, (1889) 343; *Ber.* **23**, (1890) R. 81).

d) *Verhalten der Lösung.* — Reaktion der wss. Lsg. vgl. oben. — α) *Gegen SO_2 und H_2S.* — Die wss. oder chlorwasserstoffsaure Lsg. der Selenite gibt mit SO_2 in der Kälte einen roten, in der Wärme einen grauen Nd. von Se. — Nach Zusatz von wss. HCl geben die Selenite mit H_2S in der Kälte einen gelben, in der Wärme einen gelbroten Nd. von Schwefelselen (vgl. daselbst). Leitet man durch die wss. Lsg. von $(NH_4)_2SeO_3$, K_2SeO_3 oder Na_2SeO_3 H_2S, so entsteht derselbe rotgelbe Nd., der aber schwarzbraun wird, weil das gebildete einfache Sulfid den S daraus aufnimmt und sich in Polysulfid verwandelt. Diese Verb. wird bei längerem Durchleiten von H_2S unter Fällung von fast selenfreiem S in Hydrosulfid verwandelt. BERZELIUS. — β) *Gegen Zink.* — Die chlorwasserstoffsaure Lsg. setzt auf Zn erst kupferrotes, dann braunes und schwarzes Se ab (vgl. S. 762 unter c, α). BERZELIUS. — γ) *Bei der Elektrolyse.* — Vgl. Darst. von Alkaliselenaten durch Elektrolyse von Seleniten, vgl. bei Selensäure. — δ) *Gegen Mikroorganismen.* — Selenite werden von Mikroorganismen zersetzt unter B. einer roten Substanz, wahrscheinlich Se. GOSIO (*Atti dei Linc.* [5] **13**, (1904) I, 642; *C.-B.* **1904**, 2, 289). — Anwendung der Selenite zum Nachweis von Bakterien: GOSIO (*Atti dei Linc.* [5] **14**, (1905) II, 188; *C.-B.* **1905**, 2, 922; *Z. Hygiene* **51**, (1905) 65; *C.-B.* **1906**, 1, 68). — Ueber Verwendung in der Bakteriologie vgl. SCHEURLEN (*Z. Hygiene* **33**, 135; *C.-B.* **1900**, 1, 560).

e) *Komplexe Verbb.* — Verbb. mit *Molybdänsäure*: PÉCHARD (*Compt. rend.* **117**, (1893) 104; *C.-B.* **1893**, 2, 421); GIBBS (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 167; *C.-B.* **1895**, 1, 772); — mit *Vanadinsäure*: PRANDTL u. LUSTIG (*Ber.* **38**, (1905) 1307; vgl. Bd. III, 2, S. 110); — mit *Uranyl*: SENDTNER (*Ann.* **195**, (1879) 325; *J. B.* **1879**, 292). — Ueber die von MUTHMANN u. SCHÄFER (*Ber.* **26**, (1893) 1008) aus Lsgg. von SeO_2 und von K- und NH_4-Alkalichloriden und -bromiden in wss. Halogenwasserstoffsäure erhaltenen Alkalisalze des Chlorids und Bromids der pyroselenigen Säure vgl. Bd. II, 1, 131, 209.

IV. Physiologisches Verhalten. — H_2SeO_3 und die Selenite sind sehr giftig. Na_2SeO_3 wirkt in Dosen von 3 mg auf 1 kg Körpergewicht giftig. RABUTEAU; CHABRIÉ u. LAPICQUE (*Compt. rend.* **110**, (1890) 152; *Bull. soc. chim.* [3] **3**, (1890) 246; *Ber.* **23**, (1890) R. 158). — Zeigt eine dem SO_2 analoge gärungshemmende Eigenschaft. CHABRIÉ (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 788; *J. B.* **1889**, 1942).

V. Konstitution. — MICHAELIS u. LANDMANN (*Ber.* **13**, (1880) 656; **20**, (1887) R. 625; *Ann.* **24**, (1887) 150) schließen daraus, daß Ag_2SeO_3 mit C_2H_5J oder $C_2H_5CH_2Cl$ keine den Sulfosäuren analoge Verbindung liefert, sondern daß hierbei derselbe Ester entsteht wie bei Einw. von $SeOCl_2$ auf Natriumalkohat, auf die symmetrische Konstitution: $SeO\langle^{OH}_{OH}$. — Nach DIVERS u. SHIMIDZU (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 584; *J. B.* **1886**, 477)

dagegen haben die Selenite wahrscheinlich eine den Sulfiten analoge Konstitution (asymmetrische Konstitution; vgl. d. Bd. S. 466), wenn auch der aus Ag_2SeO_3 und C_2H_5J erhaltene Aethylester die beiden C_2H_5-Gruppen an O gebunden enthält. Denn es ist einfacher, anzunehmen, daß bei dieser Rk. eine Umlagerung eintritt (da ja die der Aethylsulfonsäure entsprechende Se-Verb. auch durch Oxydation nicht erhalten werden kann), als daß die Selenite tatsächlich symmetrische Konstitution besitzen.

VI. Analytisches. A. *Nachweis.* — Wss., chlorwasserstoffsaure H_2SeO_3-Lsg. gibt mit H_2SO_3 oder Sulfiten einen Nd. von rotem, amorphem Se. Vgl. S. 763. — Nachweis der Selenite durch den Rettiggeruch und durch Reduktion zu Seleniden vgl. Rose, S. 766, oben.

B. *Bestimmung.* 1. *Der freien Säure.* — a) *Gravimetrisch.* — Man reduziert die wss. H_2SeO_3 zu kristallinischem, grauschwarzem Se mittels SO_2; Sulfiten und HCl; HJ; Hydroxylaminchlorhydrat; Hydrazinsulfat; unterphosphoriger Säure oder phosphoriger Säure:

α) Mit SO_2 oder Sulfiten. — Man fällt Se in HCl-saurer Lsg. (vgl. S. 763) durch gasförmiges SO_2 oder (bei Säureüberschuß) durch Na_2SO_3 oder $(NH_4)_2SO_3$, erhitzt eine Viertelstunde zum Kochen, wobei der anfangs rote Nd. dicht und schwarz wird, prüft, ob durch weitere Einw. von SO_2 kein Se mehr gefällt wird, sammelt das abgeschiedene Se auf einem gewogenen Filter, trocknet bei einer 100° nicht ganz erreichenden Temp. und wägt. — Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Se dampft man der Sicherheit wegen bis auf ein kleines Vol. ein, kocht mit starker HCl, um etwa vorhandene H_2SeO_4 zu H_2SeO_3 zu reduzieren, und prüft nochmals mit SO_2. Fresenius (*Quantitative Analyse* **1866**, Bd. II, 320).

β) Mit Jodwasserstoffsäure. — Man verdünnt die selenhaltige Lsg. auf 400 ccm., versetzt mit HCl und schlägt das Se durch Zusatz von drei g KJ nieder. Alsdann wird durch zehn bis zwanzig Minuten langes Kochen das Se in die schwarze Modifikation verwandelt, und das freie J bis auf Spuren verjagt, und darauf das Se auf einem Asbestfilter gesammelt und bei 100° getrocknet. — Zufriedenstellende Ergebnisse, gleichgiltig ob H_2SeO_3 oder H_2SeO_4 in der ursprünglichen Lsg. war; nur bedarf es im letzteren Falle etwas längeren Kochens. Peirce (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 409; *Ber.* **29**, (1896) R. 1007).

γ) Mit Hydroxylaminchlorhydrat oder Hydrazinsulfat. — Man fällt Se in stark chlorwasserstoffsaurer, ziemlich konz. Lsg. kochend heiß mit festem Hydroxylaminchlorhydrat, und erhitzt solange (etwa eine Stunde) am Rückflußkühler, bis sich das reduzierte Se als schwarze Masse zu Boden des Gefäßes gesetzt hat. Der Nd. wird im Glaswolle-Asbestrohr abfiltriert, bei 100 bis 110° getrocknet und zur Wägung gebracht. — Oder man fällt Se in schwach saurer Lsg. mit Hydrazinsulfat. Jannasch u. Müller (*Ber.* **31**, (1898) 2388 und 2393; *C.-B.* **1898**, 2, 1035).

δ) Mit unterphosphoriger Säure. — Die wss. Lsg. wird in schwach alkal. Lsg. mit unterphosphoriger Säure gekocht, bis sich nach längerer Zeit kristallisiertes Se bildet. Man filtriert durch einen Neubauer'schen Platintiegel, wäscht mit lauwarmem W. und trocknet bei 105°. Das Filtrat muß eventuell nochmals behandelt werden. Gutbier u. Rohn (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 448; *C.-B.* **1903**, 1, 993).

ε) Mit phosphoriger Säure. — Verbb., in denen Se sechswertig auftritt, werden durch H_3PO_3 nicht völlig reduziert, wohl aber die niederen O-Verbb.: Selenige Säure löst man in wenig W. und 10 ccm konz. HCl. Dazu gibt man eine frisch bereitete wss. Lsg. von H_3PO_3 und erhitzt. Nach einiger Zeit fällt das Se in schwarzer, kristallinischer Form, wird im Neubauer'schen Tiegel gesammelt und bei 105° getrocknet. Gutbier (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 448; *C.-B.* **1904**, 2, 1480).

Kritik der verschiedenen Reduktionsmittel zur Best. der H_2SeO_3: Gutbier, Metzner u. Lohmann (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 291; *C.-B.* **1904**, 2, 1252).

b) *Volumetrisch.* *α) Acidimetrisch.* — H_2SeO_3 verhält sich gegen Indikatoren ähnlich wie wss. H_2SO_3: gegen Cochenille und Helianthin einbasisch, gegen Phenolphtaleïn zweibasisch. 1 ccm $^1/_{10}$ n.-Barytlsg. entspricht also 0.00645 g H_2SeO_3 bei Anwendung von Helianthin. Blarez (*Compt. rend.* **103**, (1886) 804; *Ber.* **20**, (1887) R. 23).

β) Jodometrisch. — 1. Man gibt die Lsg. von H_2SeO_3 zu einer sauren KJ-Lsg. und titriert das ausgeschiedene J mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. Der Endpunkt der Rk. ist wegen der stattfindenden Se-Ausscheidung erst nach einiger Uebung ganz scharf zu erkennen. Muthmann u. Schäfer (*Ber.* **26**, (1893) 1015). — 2. Jodometrische Best. in Ggw. von Arsensäure vgl. Gooch u. Peirce (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 249; *Ber.* **29**, (1896) R. 432). — H_2SeO_4 kann auf diese Weise nicht bestimmt werden, da sie gleichzeitig mit Arsensäure von HJ angegriffen wird; sie muß daher zuvor mit Hilfe von KBr und H_2SO_4 zu H_2SeO_3 reduziert werden. Gooch u. Peirce. — 3. Die Methode von Norris u. Fay (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 703; *Ber.* **29**, (1896) R. 1167) beruht auf der Beobachtung, daß H_2SeO_3 auf eine mit HCl versetzte $Na_2S_2O_3$-Lsg. in der Weise einwirkt, daß 4 Mol. $Na_2S_2O_3$ durch 1 Mol. H_2SeO_3 zerstört werden. — H_2SeO_4 gibt diese Rk. nicht, sodaß sich nach dieser Methode beide Säuren neben einander bestimmen lassen. Norris u. Fay. Vgl. dazu Norton (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **7**, 287; *Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 221; *C.-B.* **1899**, 1, 1163).

γ) *Mit Kaliumpermanganat.* — Die höchstens 5 Vol.-% H_2SO_4 enthaltende Lsg. von H_2SeO_3 wird mit überschüssiger $^1/_{10}$ n.-$KMnO_4$-Lsg. oxydiert, diese durch Oxalsäure entfärbt, und der Ueberschuß der Oxalsäure wieder durch $KMnO_4$ zurücktitriert. Hierbei hält man die Temp. bei 50 bis 60°. Gooch u. Clemons (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 360; *Ber.* 28, (1895) R. 861).

δ) *Mit Silbernitrat.* — Man fällt das Se in möglichst verd. Lsg. in üblicher Weise, filtriert, wäscht sorgfältig aus, gibt das Filter in das Fällungsgefäß zurück und kocht mit 10 ccm NH_3 und ca. 25 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lsg. über freier Flamme bei aufgedecktem Uhrglase. Nach zwei bis drei Minuten scheidet sich Ag_2SeO_3 in Form eines am Boden des Becherglases haftenden weißen Belages ab. Diese Abscheidung tritt nicht ein, wenn die Selenmengen gering sind (etwa unter 5 mg), oder wenn $AgNO_3$ nicht im Ueberschuß vorhanden ist. Entsteht auf Zusatz noch einiger ccm $AgNO_3$-Lsg. Trübung, so muß zur Erreichung des Silberüberschusses mindestens noch das Doppelte des anfangs zugefügten Vol. zugegeben werden. Nach nochmaliger Zugabe von 10 ccm NH_3 kocht man fünf bis zehn Minuten, kühlt rasch ab, säuert mit Salpetersäure, die ca. 31.5 g HNO_3 pro Liter enthält, an, gibt zur klaren Fl. zwei bis fünf ccm einer zehnprozentigen Eisenalaunlsg. und titriert mit $^1/_{10}$ n.-NH_4CNS-Lsg., wobei man zur besseren Erkennung der Beendigung nach dem Umrühren den Nd. absitzen läßt. 1 ccm $^1/_{10}$ n.-$AgNO_3$ entspricht 5.914 mg Se. — Te und S dürfen nicht zugegen sein. — Bei Mengen über 50 mg Se ist die Methode nicht mehr so genau, für die Praxis aber noch gut brauchbar. Bis zu 20 mg Selenmengen ist sie dem gewichtsanalytischen Verfahren an Genauigkeit überlegen. Friedrich (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 852; *C.-B.* **1902**, 2, 857).

ε) *Mit Hydrazinsalzen.* — Durch Messung des bei Einw. von Hydrazinsulfat oder -chlorid auf wss. H_2SeO_3 entwickelten N, nach: $N_2H_4 + SeO_2 = Se + 2H_2O + N_2$. 1 g SeO_2 entspricht 201.83 ccm N. Pellini u. Spelta (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 89; *C.-B.* **1903**, 2, 1024).

2. *Best. der Selenite.* — a) Nach 1). — b) Von Basen, die aus saurer Lsg. durch H_2S nicht gefällt werden, kann man H_2SeO_3 durch H_2S trennen: Der aus S und Se bestehende Nd. wird noch feucht mit HCl und $KClO_3$ oder durch Behandlung mit KOH und Einleiten von Cl oxydiert. Darauf wird die das Se als H_2SeO_4 enthaltende Lsg. erhitzt, bis sie nicht mehr nach Cl riecht, und zur Reduktion von H_2SeO_4 zu H_2SeO_3 von neuem mit HCl erhitzt. Riecht sie nun nicht mehr nach Cl, so fällt man aus der H_2SeO_3 enthaltenden Lsg. das Se nach 1) Fresenius. — c) Nach der *Kaliumcyanid-Methode* (Oppenheim, *J. prakt Chem.* **71**, (1857) 280) durch Ueberführung in KCNSe und Fällung mit HCl: Man mischt das betreffende Salz (Selenit oder Selenat) mit der sieben- bis achtfachen Menge KCN, überdeckt das Gemenge noch mit etwas KCN und schmilzt im H-Strome. Nach dem Erkalten im H-Strome behandelt man die braune Schmelze mit W., filtriert eventuell, erhitzt die mäßig verd. Fl. längere Zeit zum Kochen, läßt erkalten, übersättigt mit HCl und erhitzt wieder einige Zeit hindurch. Das nach 12 bis 24 Stunden vollständig abgeschiedene Se wird filtriert, bei 100° getrocknet und gewogen. — Ballt sich das Se beim Erhitzen zusammen, so kann es Salze einschließen; man löst es dann in HNO_3 und fällt nach Zusatz von HCl mit SO_2. — Das Filtrat von Se wird zur Vorsicht noch mit SO_2 geprüft. Fresenius. — Gute Resultate. Rose (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 73). — d) Man schmilzt die Verb. mit 2 T. Soda und 1 T. Salpeter, kocht die Masse mit W. aus, sättigt das Filtrat (wenn erforderlich) mit CO_2, um es von einem etwaigen Gehalt an Pb zu befreien, kocht mit HCl im Ueberschuß ein (um H_2SeO_4 zu reduzieren und HNO_3 zu verjagen), und fällt mit SO_2. Fresenius.

E. Selensäureanhydrid, Selentrioxyd. SeO_3?

Konnte bisher nicht isoliert werden. — Beim Ueberleiten eines Gemisches von SeO_2-Dämpfen und O über rotglühenden Platinschwamm erhielt von Gerichten (*Ann.* **168**, (1873) 214; *J. B.* **1873**, 212) in der Vorlage einen dem SO_3 ähnlichen, weißen Anflug, der teilweise aus SeO_2 bestand, aber wahrscheinlich auch SeO_3 enthielt, denn er löste sich in W. unter Zischen, und die Lsg. enthielt H_2SeO_4. Bei späteren Versuchen erhielt von Gerichten nur SeO_2. — Auch Cameron u. Macallan (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1890) 32; *Monit. scient.* [4] **3**, (1889) 1036; *Chem. N.* **59**, (1889) 268; *J. B.* **1889**, 391) konnten die Beobachtung von v. Gerichten nicht bestätigen. — Ebenso wird durch Erhitzen der Selenate von Sb, Bi, Pt, Pb, Ag, Fe, Hg nicht SeO_3, sondern stets SeO_2 erhalten. — Aber beim Abkühlen einer durch Erhitzen von wasserfreier H_2SeO_4 mit P_2O_5 (vgl. bei H_2SeO_4 auf dem Wasserbade erhaltenen Lsg. scheiden sich sehr geringe Mengen von Kristallen ab, die unter dem Mikroskop als durchsichtige Würfel erscheinen und scheinbar SeO_3 darstellen. Bei höheren Tempp. wird SeO_2 und nicht SeO_3 gebildet. — Dissoziiert wahrscheinlich bei

relativ niedriger Temp., aber oberhalb 75°, der höchsten Temp., bei der $SeSO_3$, das beständigste der den „Sulfoxyden“ SSO_3, $SeSO_3$ und $TeSO_3$ entsprechenden „Selenoxyde“ $SSeO_3$, $SeSeO_3$ und $TeSeO_3$ (vgl. S. 771), existenzfähig ist. Nicht näher untersucht. CAMERON u. MACALLAN. — Konnte von METZNER (*Compt. rend.* **123**, (1896) 1061; *C.-B.* **1897**, 1, 220; *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 228) durch Destillation von H_2SeO_4 mit P_2O_5 im Vakuum nicht erhalten werden. — Die B. des nicht isolierten SeO_3 aus SeO_2 verläuft endotherm: $SeO_2 + O = SeO_3$ (fest) . . . —14.7 Kal.; aus den Elementen exotherm: Se $+ O_3 = SeO_3$ (fest) . . . +42.1 Kal., METZNER; . . . +56.16 Kal. THOMSEN.

F. Selensäure. H_2SeO_4.

BERZELIUS. Vgl. Literatur von Selen, S. 705.
MITSCHERLICH. *Pogg.* 9, (1827) 623; *Ber. Berl. Akad.* **1855**, 409; *J. B.* **1855**, 314; *Ann. Chim.* **36**, (1827) 100; *Edinb. J. of Sc.* 8, (1828) 294; *Quart. J. of Sc.* 2, (1827) 471.
CAMERON u. MACALLAN. *Proc. Roy. Soc.* **46**, (1890) 13; *Chem. N.* 59, (1889) 219, 232, 258, 267; *Monit. scient.* [4] 3, (1889) 1036; *Ber.* 22, (1889) R. 477; *J. B.* **1889**, 391.
METZNER. *Compt. rend.* **123**, (1896) 236; **127**, (1898) 52; *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 203; *C.-B.* **1896**, 2, 572; *J. B.* **1898**, 412; *Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 257.
VON GERICHTEN. *Ann.* 168, (1873) 214; *Ber.* 6, (1873) 162; *J. B.* **1873**, 213.

Spezielle Literatur über Selenate vgl. S. 779.

Geschichte. — Entdeckt im Jahre 1827 von MITSCHERLICH. Vgl. SeO_3, S. 768.

Bildung in Form von Salzen oder in wässriger bzw. saurer Lösung. — 1. Beim Glühen von Se, Metallseleniden, SeO_2 oder Seleniten mit KNO_3 oder $NaNO_3$. — 2. Beim Durchleiten von Cl durch eine alkal. Lsg. von K_2SeO_3, BERZELIUS, oder durch in W. verteilte unlösliche Selenite. WOHLWILL. — 3. Beim Zusammenbringen von Se oder SeO_2 mit W. und überschüssigem Chlor, H. ROSE, (vgl. S. 773) oder HClO, BALARD, oder Brom. J. THOMSEN (*Ber.* 2, (1869) 598). — 4. Beim Erwärmen von H_2SeO_3 mit $K_2Cr_2O_7$, mit PbO_2 oder MnO_2. WOHLWILL (*Ann.* **114**, (1860) 169; *J. B.* **1860**, 87). Bildung einer der Dithionsäure entsprechenden Verb. findet dabei nicht statt. H_2SeO_3 wird durch HNO_3 und durch Königswasser nicht oxydiert (vgl. S. 762); auch bei Einw. von HNO_2 auf feuchtes gefälltes Se entsteht nur H_2SeO_3. $HgCl_2$ und Cuprisalze wirken auf H_2SeO_3 nicht ein. WOHLWILL. — 5. Durch Oxydation von Se mittels Ozon bei Ggw. von Wasser. MAILFERT (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1186; *J. B.* **1882**, 225).

I. *Selensäuremonohydrat.* H_2SeO_4. SeO_3,H_2O.

CAMERON u. MACALLAN nennen das Hydrat H_2SeO_4 *„wasserfreie Selensäure“* und verstehen unter Selensäuremono- bzw. dihydrat usw. die Verbb. H_2SeO_4,H_2O (vgl. S. 772) bzw. $H_2SeO_4,2H_2O$ (vgl. S. 773) usw.

1. *Darstellung.* — a) Man bringt vollkommen reine und möglichst konz. H_2SeO_4 (mit 97.75 % H_2SeO_4, vgl. S. 777) in eine starke, weite, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, deren anderes Ende mit einem Gummipropfen verschlossen ist, durch den ein zur Durchrührung der zähen Fl. dienender Glasstab und eine Kapillare, um die Säure dem vollen Luftdruck auszusetzen, führen. Beim Abkühlen mittels fl. SO_2 wird die Fl. immer zäher und bei —51.5° so dick wie weiches Pech. Nach längerem, starken Rühren mit dem Glasstab bilden sich zunächst wenige Kristalle, dann wird die Masse plötzlich fest unter bedeutender Temperaturerhöhung. In einem warmen Raume bleiben die Kristalle zunächst erhalten, schmelzen allmählich und können, wenn sie beinahe völlig geschmolzen sind, schon durch mäßige Abkühlung leicht wieder erhalten werden. Die Fl. befand sich also vorher im Zustande der Ueberschmelzung. Die so erhaltenen Kristalle können nicht von der anhaftenden Mutterlauge befreit werden, da diese äußerst zähe ist. CAMERON u. MACALLAN. — b) Man konzentriert wss. H_2SeO_4 zunächst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum bei 180° (vgl. S. 777). Beim Abkühlen erhält man eine feste Masse, deren Gehalt an

H_2SeO_4 99.94; 99.85; 99.91 % betrug (unter Zugrundelegung des Atomgewichtes für Se = 79.08 nach PETTERSSON u. EKMAN; vgl. S. 746). Bedingungen zur Erreichung dieser Resultate sind: Möglichst reine H_2SeO_4; gutes Vakuum; Vermeidung zu langen oder zu hohen Erhitzens (bei 217° hatte sich bereits SeO_2 gebildet); Anbringung eines U-Rohres mit festem KOH zwischen Pumpe und Kolben in möglichster Nähe der Säure. CAMERON u. MACALLAN. — Durch 48stündiges Erhitzen von konz. H_2SeO_4 im Vakuum bei 210° oder weiteres Konzentrieren der gummiartigen Masse des Dihydrates H_2SeO_4,H_2O (vgl. S. 772) im Vakuum erhält man beim Abkühlen mit Methylchlorid eine weiße kristallinische Masse von der Zus. H_2SeO_4. METZNER (*Compt. rend.* **123**, (1896) 236; **127**, (1898) 52; *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 218; *C.-B.* **1896**, 2, 572; *J. B.* **1898**, 412). — Vgl. Nachtrag.

2. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Aussehen*; *Kristallographisches.* — Weiße kristallinische Masse. CAMERON u. MACALLAN; METZNER. — Kristallisiert in langen, hexagonalen Prismen wie Schwefelsäuremonohydrat (vgl. d. Bd. S. 506), mit dem es vielleicht isomorph ist. Bei Ggw. von Verunreinigungen (SeO_2 und anderen Substanzen) scheiden sich bisweilen aus der überschmolzenen Fl. langsam und spontan Doppelpyramiden aus, die sich vielfach paarweise durchkreuzen. CAMERON u. MACALLAN. — Bei langsamer Kristallisation werden große Prismen, bei schneller Kristallisation lange, dünne prismatische Nadeln erhalten. METZNER.

b) *Spezifisches Gewicht.* — In überschmolzenem Zustande: 2.6083 bei 15°, in festem Zustande: 2.9508 bei 15°. CAMERON u. MACALLAN.

c) *Schmelz- und Erstarrungspunkt.* — Schmilzt bei +58°, CAMERON u. MACALLAN, bei +57°, METZNER, zu einer farblosen, öligen Fl. Bleibt, wenn vollkommen geschmolzen, leicht in überschmolzenem Zustande (vgl. S. 769) und erstarrt bei ständigem Rühren gegen +5°, wobei die Temp. plötzlich auf 58° steigt und hier bis zur vollständigen Erstarrung verweilt. CAMERON u. MACALLAN. Nach METZNER steigt die Temp. hierbei zunächst auf 60° infolge der Wärmeentw., stellt sich aber bald konstant auf 57° ein. — Kann bei ruhigem Stehen unter +5° abgekühlt werden, ohne zu erstarren, und bleibt in verschlossenen Flaschen bei kaltem Wetter monatelang flüssig. Bringt man bei Tempp. unterhalb 58° ein Kristallfragment der festen Säure in die Fl., so erstarrt diese augenblicklich; dasselbe findet bisweilen bei gewöhnlicher Temp. statt, wenn man mit einer scharfen Glasspitze reibt. CAMERON u. MACALLAN. — Wirft man in fl. Monohydrat ein Kristall des Bihydrates, H_2SeO_4,H_2O, so löst sich dieser rasch darin. METZNER. Bei Ggw. von Verunreinigungen (SeO_2 u. a.) liegt der Schmp. tiefer, und aus der geschmolzenen Masse scheiden sich bisweilen von selbst Doppelpyramiden aus (vgl. unter a, oben). Ein sehr geringer Prozentsatz an Dihydrat, H_2SeO_4,H_2O, erniedrigt den Erstarrungspunkt auf −51.5° (vgl. S. 769) und in analoger Weise den Schmp. CAMERON u. MACALLAN. — Vgl. Nachtrag.

d) *Dampfdruck.* — Derselbe beträgt nach METZNER:

bei	100	105	140	190	210°
	15.8	21.0	28.3	32.0	37.0 mm Hg.

e) *Thermochemisches.* — α) *Bildungswärme:* SeO_2 (fest) + O + H_2O = H_2SeO_4 (fl.) . . . + 3.06 Kal., METZNER; Se + O_4 + H_2 = H_2SeO_4 (fl.) . . . + 128.86 Kal.; Se + O_3 + H_2O = H_2SeO_4 (fl.) . . . + 59.86 Kal. METZNER. — β) *Lösungswärme*: H_2SeO_4 (fest) + 300 ccm W. = SeO_3 aq . . . + 13.35 Kal.; H_2SeO_4 (fl.) + 300 ccm W. = SeO_3 aq . . . + 16.80 Kal. METZNER. — *Hydrationswärme* vgl. Bildungswärme von H_2SeO_4,H_2O, S. 773. — γ) *Schmelzwärme*: . . . − 3.45 Kal. METZNER.

3. *Chemisches Verhalten.* — Verhalten beim Erhitzen vgl. S. 776. — a) *Verhalten gegen Wasser; gegen organische Körper.* — Besitzt wie H_2SO_4 sehr große Affinität zum Wasser, das es aus der Luft begierig anzieht. 0.9775 g H_2SeO_4 wog, auf einem Uhrglas, vor Staub geschützt, der Luft ausgesetzt, nach vierundzwanzig Stunden 2.0284 g, entsprechend einer Absorption von acht bis neun Mol. W. auf ein Mol. H_2SeO_4; 0.4416 g H_2SeO_4 nahmen beim Liegenlassen, bis kein W. mehr absorbiert wird, das Gewicht 1.8152 g an, entsprechend einer Absorption von mehr als 25 Mol. W. auf ein Mol. H_2SeO_4. Die Vereinigung mit W. ist von Kontraktion und beträchtlicher Wärmeentw. begleitet, aber nicht in dem Maße wie bei H_2SO_4. — Zersetzt, ebenso wie H_2SO_4, viele organische Substanzen (Kork, Gummi usw.) unter Abscheidung von Kohle oder entzieht ihnen die Elemente des Wassers. — Gibt daher beim Erwärmen mit Alkohol: Aethylen, mit Glycerin: Acrolein. — Verwandelt Cellulose in eine pergamentähnliche Substanz. Kann daher nur in kaltem und sehr verd. Zustande durch Papier filtriert werden. CAMERON u. MACALLAN.

b) *Verhalten gegen Schwefel, Selen und Tellur.* α) *Gegen Schwefel.* — S, mit fl. Monohydrat gemischt, wirkt in der Kälte nicht, bei 58° wenig ein; löst sich bei 63° mit tief indigoblauer Farbe. Der entstehende Körper (vgl. unten) ist äußerst unbeständig und zersetzt sich bereits bei seiner Bildungstemp. unter Entw. von SO_2. Bei Zusatz von W. zu der frisch dargestellten blauen Lsg. fällt S in weichen gelben Flocken nieder; gibt man das W. erst nach dem Eintreten der Zers. hinzu, so wird infolge der Rk. zwischen H_2SO_3 und H_2SeO_3, welche gebildetet worden sind, hauptsächlich rotes Se niedergeschlagen. CAMERON u. MACALLAN (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1890) 30; *Chem. N.* **59**, (1889) 267; *J. B.* **1889**, 390). — Erhitzt man reine H_2SeO_4 (Schmp. 62°) mit S in einem mit CO_2 gefüllten Einschmelzrohr langsam bis 55°, so scheidet sich reichlich Se unter B. von H_2SeO_3 aus. Hieraus und aus der Umsetzung von SeO_2 und S zu SO_2 und Se (vgl. S. 758), ferner aus der bekannten Reduzierbarkeit von H_2SeO_4 durch HCl im Gegensatz zu der großen Beständigkeit der H_2SO_4, sowie aus der Reduzierbarkeit von H_2SeO_3 durch SO_2 folgt, daß die Affinität zwischen Se und O kleiner als diejenige zwischen S und O ist (vgl. S. 756). KRAFFT u. STEINER (*Ber.* **34**, (1901) 560). — β) *Gegen Selen.* — Se löst sich in dem fl. Monohydrat schon in der Kälte mit einer intensiven, schön grünen Farbe. Ggw. von sehr geringen Mengen W. verhindert das volle Auftreten der Färbung, bis die Säure erwärmt wird. In geschlossenen Gefäßen ist die Farbe bei gewöhnlicher Temp. monatelang haltbar; beim Erhitzen auf 75° verschwindet sie unter teilweiser Reduktion von H_2SeO_4 zu H_2SeO_3. Bei Zusatz von W. zu der grünen Fl. wird reichlich rotes Se gefällt; ebenso schlägt die Farbe beim Stehen der Lsg. an der Luft in offenen Gefäßen nach wenigen Minuten von Grün in Rot um (aus demselben Grunde). Die Färbung wird wahrscheinlich verursacht durch B. eines bisher unbekannten Oxydes Se_2O_3, welches die analoge Zus. hat, wie das bei Einw. von Se auf konz. H_2SO_4 entstehende, mehr dunkel- und nicht so leuchtend grün gefärbte $SeSO_3$ (vgl. S. 797). Vgl. unten. CAMERON u. MACALLAN. — γ) *Gegen Tellur.* — Te wird von fl. Monohydrat gleichfalls schon in der Kälte gelöst unter B. einer purpurroten Fl. Auch wenn das Monohydrat nicht völlig wasserfrei ist, entsteht noch eine Färbung. Bei 19° verschwindet die Farbe unter teilweiser Reduktion von H_2SeO_4 zu H_2SeO_3. Der die Färbung veranlassende Körper (wahrscheinlich $TeSeO_3$, vgl. unten) ist also sehr unbeständig. Bei Zusatz von W., ebenso beim Stehen an feuchter Luft, fällt Te in rußigen Flocken nieder.

Wegen der ähnlichen Bildungs- und Zersetzungsweise der bei der Einwirkung von S, Se und Te auf H_2SeO_4 bzw. H_2SO_4 entstehenden Prodd. (vgl. auch S_2O_3, d. Bd. S. 436; $SeSO_3$, S. 797; ferner bei H_2SO_4, S. 536, und bei $TeSO_3$) ist es wahrscheinlich, daß die mit H_2SeO_4 gebildeten gefärbten

Körper „*Selenoxyde*“ sind, welche den mit H_2SO_4 gebildeten „*Sulfoxyden*“, S_2O_3, $SeSO_3$ und $TeSO_3$, insofern analog sind, als in letzteren S durch Se ersetzt ist:

Farbe der Verb.	Sulfoxyde.	Selenoxyde.
Blau	SSO_3	$SSeO_3$
Grün	$SeSO_3$	$SeSeO_3$
Rot	$TeSO_3$	$TeSeO_3$

Die Farbe wird bestimmt durch das Element, das zu der Säure (H_2SO_4 oder H_2SeO_4) hinzugegeben wird; der S oder das Se in dem übrigen Teil des Moleküls hat keinen Einfluß auf die Farbe. — Der grüne Körper $SeSO_3$ muß isomer sein mit der blauen Verb. $SSeO_3$; folglich müssen die Atome S und Se in diesen beiden Körpern verschiedene Stellungen im Molekül einnehmen. Vgl. auch Se_2O_3, S. 757. Cameron u. Macallan.

c) *Verhalten gegen J, PCl_5, $POCl_3$, P_2O_5, SeO_2, H_2SO_4.* — J löst sich in dem überschmolzenen Monohydrat beim Erwärmen mit brauner Farbe. — Reagiert energisch mit PCl_5 in der Kälte, mit $POCl_3$ beim gelinden Erwärmen unter reichlicher Gasentw. und Reduktion. — Verhalten gegen P_2O_5 vgl. SeO_3, S. 768; gegen SeO_2 vgl. dieses S. 759. — Die feste Säure löst sich in konz. und rauchender H_2SO_4. Cameron u. Macallan.

		Metzner.	
SeO_3	87.6	87.49	87.54
H_2O (aus der Differenz)	12.3	12.51	12.46
H_2SeO_4	99.9		

Mitscherlich fand durch Bestimmung des Se und Na im Na_2SeO_4, daß im SeO_3 62.32 T. Se mit 37.68 T. O verbunden sind. Ber. (für Se = 79.2, O = 16): 62.26 % Se, 37.74 % O.

II. *Selensäuredihydrat.* H_2SeO_4,H_2O. $SeO_3,2H_2O$.

Von Cameron u. Macallan Selensäuremonohydrat genannt. Vgl. S. 769.

1. *Darstellung.* — Kristallisiert beim Abkühlen einer 88.96 %igen H_2SeO_4 auf -32^0. Versuchsanordnungen wie bei dem Monohydrat, vgl. S. 769; vgl. auch Reinigung von H_2SeO_4, S. 775. Wird durch wiederholtes Schmelzen und Auskristallisieren rein erhalten. Cameron u. Macallan. — Durch Konzentration wss. H_2SeO_4 bis 210° erhält man beim Abkühlen eine gummiartige Masse, die infolge Ueberschmelzung selbst bei -80^0 beim Reiben nur langsam Kristalle von H_2SeO_4,H_2O absetzt. Mit diesen impft man die bis 210° konzentrierte, auf $+5$ bis 6° abgekühlte H_2SeO_4. Die Krystalle lassen sich leicht von der Mutterlauge trennen und auf einem Tonteller bei einer Temp. unterhalb 15° unter Abschluß von Feuchtigkeit trocknen. Metzner (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 217; *Compt. rend.* **123**, (1896) 998 und 1061; **127**, (1898) 52; *C.-B.* **1897**, 1, 154; *J. B.* **1898**, 412).

2. *Eigenschaften.* a) *Aussehen*; *Verhalten an der Luft.* — Teilweise lange, größtenteils breite Nadeln, Cameron u. Macallan; kleine durchsichtige Nadeln; bei sehr langsamem Erkalten erhält man einzelne Kristalle als schöne, glänzende, rechtwinklige Tafeln. — An der Luft zerfließlich. Metzner.

b) *Spezifisches Gewicht.* — In überschmolzenem Zustande: 2.3557 bei 15°; in festem Zustande: 2.6273 bei 15°. Cameron u. Macallan.

c) *Schmelz- und Erstarrungspunkt.* — Schmilzt bei $+25^0$, Cameron u. Macallan; bei $+15^0$. Metzner. Zeigt in hohem Maße die Erscheinung der Ueberschmelzung und kann unter stetem Umrühren um mehr als 50° unter den Schmp. abgekühlt werden, ohne zu erstarren. Verhält sich in dieser Beziehung wie das Monohydrat. Vgl. dieses S. 770. Cameron u. Macallan. — Vgl. Metzner, unter Darst., oben.

d) *Siedepunkt.* — Siedet bei + 205°; der Dampf enthält zunächst nur wenig Säure; der Gehalt daran nimmt mit steigender Temp. stark zu. Eine verdünntere Säure gibt bis 205° fast nur W. ab (vgl. S. 776). CAMERON u. MACALLAN.

e) *Thermochemisches.* — α) *Bildungswärme* bei 15°: H_2SeO_4 (fl.) + H_2O (fl.) = H_2SeO_4,H_2O (fl.) ... + 4.80 Kal.; H_2SeO_4 (fest) + H_2O (fest) = H_2SeO_4,H_2O (fest) ... + 4.55 Kal. METZNER. — β) *Lösungswärme* bei 15°: In festem Zustande ... + 7.45 Kal.; in fl. Zustande ... + 12.02 Kal. METZNER. — γ) *Schmelzwärme*: ... — 4.75 Kal. METZNER.

	Ber. für H_2SeO_4,H_2O	Gef. METZNER.	
Se	48.03	48.07	
SeO_3	78.0		78.1

III. *Höhere Selensäurehydrate.*

Wahrscheinlich sind ein Trihydrat $H_2SeO_4,2H_2O$ (von CAMERON u. MACALLAN Dihydrat genannt, vgl. S. 769) und vielleicht auch noch andere Hydrate existenzfähig, obwohl diese bisher nicht dargestellt werden konnten. Eine der Zus. $H_2SeO_4,2H_2O$ entsprechende Lsg. von 80.11 % H_2SeO_4 wird beim allmählichen Abkühlen bei — 51° zäh und sirupartig, kristallisiert aber nicht aus. Nach dem Verdünnen auf 57.32 % H_2SeO_4, entsprechend der Zus. $H_2SeO_4,6H_2O$, bleibt dieselbe bei — 49° vollständig flüssig. Wahrscheinlich liegt der Erstarrungspunkt von $H_2SeO_4,2H_2O$ unterhalb dem von H_2SeO_4,H_2O, da H_2SeO_4,H_2O einen niederen Erstarrungspunkt als H_2SeO_4 besitzt (vgl. S. 770). CAMERON u. MACALLAN.

IV. *Wässrige Selensäure.*

1. *Darstellung.* a) *Durch direkte Oxydation von wss. H_2SeO_3.* α) *Mittels Chlor.* — Man leitet durch wss. H_2SeO_3 überschüssiges Cl (H_2SeO_3 + 2Cl + H_2O = H_2SeO_4 + 2HCl); oder man leitet langsam und unter öfterem Umschütteln Cl zu angefeuchtetem Selenpulver, bis sich dieses in Selenchlorid verwandelt hat, verdünnt die Lösung mit viel Wasser, leitet noch mehr Chlor hindurch, und läßt den Ueberschuß desselben durch Aussetzen an die Luft verdunsten. So erhält man eine verd. Lsg. von H_2SeO_4 und HCl; die sich allerdings nicht abdampfen läßt, ohne daß wieder H_2SeO_3 und Cl entstehen. H. ROSE (*Pogg.* **45**, (1839) 337). — Die Oxydation der wss. H_2SeO_3 durch Cl geht sehr langsam und unvollständig vor sich. TOPSÖE (*Kristallogr.-kem. Unters. ov de selens. Salte*, *Kopenhagen* **1870**, 5). — — β) *Mittels Uebermangansäure.* — Man oxydiert verd. wss. H_2SeO_3, indem man dieselbe in eine verd. Lsg. von freier, überschüssiger $HMnO_4$ (erhalten durch Fällen von $Ba(MnO_4)_2$ mit titrierter H_2SO_4) einfließen läßt und filtriert. Die stets vorhandene Verunreinigung des Filtrats durch H_2SeO_3 und Manganosalz beseitigt man durch Zusatz von soviel verd. $HMnO_4$, bis eine 30 cm dicke Schicht der Lsg. deutlich rosa gefärbt ist und diese Färbung auch nach 24 Std. noch behält. Darauf wird konzentriert, wobei die Färbung verschwindet. Konzentriert man höher als bis auf 200 oder 210°, so erscheint die Rosafärbung wieder infolge eintretender Zers. der H_2SeO_4 zu H_2SeO_3 (vgl. S. 776; ferner S. 762). METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 208; *Compt. rend.* **123**, (1896) 236; **127**, (1898) 54; *C.-B.* **1896**, 2, 572; **1898**, 2, 328).

b) *Ueber das Kupfersalz.* — α) Man stellt aus einer wss. Lsg. von sublimiertem SeO_2 und $CuCO_3$ das $CuSeO_3$ dar, verteilt dieses in W. und oxydiert

es durch Einleiten von Cl zu Selenat, sättigt nach dem Abdunsten des Cl bei gewöhnlicher Temp. mit $CuCO_3$, fällt aus dem Filtrat durch A. das $CuSeO_4$ und wäscht es sehr rasch mit A., bevor es kristallinisch wird und $CuCl_2$ einschließt; oder man reinigt das $CuSeO_4$ durch wiederholtes Umkristallisieren. Das gereinigte $CuSeO_4$ löst man in wenig W., zersetzt es durch H_2S und dampft das Filtrat im Wasserbade ein. WOHLWILL. — Die Oxydation von $CuSeO_3$ durch Cl erfordert sehr viel Zeit. Bei Darstellung von wss. H_2SeO_4 durch Zers. von $CuSeO_4$ mittels H_2S wird dieselbe leicht durch H_2SO_4 verunreinigt, da CuS beim Auswaschen, selbst mit wss. H_2S, sich rasch oxydiert, so daß selbst bei ungenügendem Auswaschen das Waschwasser schwefelsäurehaltig ist. TOPSÖE. — *β*) Durch Oxydation von wss. H_2SeO_3 mittels Cl oder Br bei Ggw. von reinem CuO stellt man $CuSeO_4$ dar und elektrolysiert die konz. wss. Lsg. in der Wärme mit einem Strom von zwei bis drei Volt und fünf Amp., bis das gesamte Cu niedergeschlagen ist; auf diese Weise erhält man eine reine verd. wss. Lsg. von H_2SeO_4, frei von Cu, Cl und H_2SeO_3. METZNER.

c) *Ueber das Silbersalz.* — Man bereitet durch Sättigen der wss. Lsg. der nach d (unten) bereiteten H_2SeO_3 mit Ag_2CO_3 oder durch Fällen mit $AgNO_3$ das Ag_2SeO_3, behandelt dies mit Br und W., bis die Fl. schwach orangegelb gefärbt ist, filtriert und dampft ein. J. THOMSEN. Auf diesem Wege erhält man sehr reine wss. H_2SeO_4. METZNER.

d) *Ueber das Bleisalz.* — Man löst schwefelfreies Se in überschüssiger HNO_3, sättigt die Lsg. mit Na_2CO_3, dampft das Gemisch zur Trockne ab, schmilzt das rückständige Gemenge von Na_2SeO_3 und $NaNO_3$ in einem Porzellantiegel bei schwacher Glühhitze, scheidet aus der Masse das Na_2SeO_4 von $NaNO_3$, reinigt das Selenat durch Umkristallisieren, fällt dann seine wss. Lsg. durch $Pb(NO_3)_2$, zersetzt das gut ausgewaschene und in W. verteilte $PbSeO_4$ durch H_2S, filtriert und dampft ab. — Läßt sich die so hergestellte Säure nicht völlig verflüchtigen, so enthält sie wegen nicht genügenden Auswaschens des $PbSeO_4$ noch Na-Salz; man hätte sie dann mit CuO zu sättigen, das $CuSeO_4$ durch Kristallisieren zu reinigen, und seine Auflösung in W. durch H_2S zu zersetzen. Enthält sie noch H_2SO_4, so würde nach dem Kochen mit HCl durch $BaCl_2$ noch ein Nd. entstehen. Etwa noch beigemischte HNO_3 geht bei der Konz. durch Abdampfen fort. MITSCHERLICH. — Man kann auch ein Gemenge von 1 T. Se und 3 T. Salpeter nach und nach in einen glühenden Tiegel eintragen, in welchem es verpufft, den Rückstand in Wasser lösen, mit $Pb(NO_3)_2$ fällen usw.; oder in Wasser gelöstes K_2SeO_3 mit soviel KOH mischen, wie es enthält, mit Cl sättigen, das erhaltene Gemisch von K_2SeO_4 und KCl mit einer sd. Lsg. von $PbCl_2$ fällen, den Nd. gut auswaschen usw. BERZELIUS. — $PbSeO_4$ wird durch H_2S nicht vollständig zersetzt. WOHLWILL. — Man fällt statt mit $Pb(NO_3)_2$ daher besser mit $Cu(NO_3)_2$ und verfährt im übrigen, wie beschrieben. Man kann zur Darst. rohes schwefelhaltiges Se verwenden, muß dann aber aus der zuerst erhaltenen Lsg. von H_2SeO_3, nachdem man die gleichzeitig in geringer Menge entstandene H_2SeO_4 durch Kochen mit HCl zu H_2SeO_3 reduziert hat, den Schwefelsäuregehalt durch $BaCl_2$ ausfällen. Beim Abdampfen zersetzt sich eine Spur H_2SeO_4 an den heißen Gefäßwänden unter Abscheidung von Se, welches sich in der konzentrierteren heißen Säure wieder löst, ohne H_2SeO_3 zu bilden. FABIAN (*Ann. Suppl.* **1**, (1861) 241; *J. B.* **1861**, 129). — Zur Reinigung der über das Bleisalz gewonnenen H_2SeO_4 von H_2SO_4 stellt VON GERICHTEN (*Ann.* **168**, (1873) 214; *Ber.* **6**, (1873) 162) das Ba-Salz dar, digeriert das durch $BaSO_4$ verunreinigte $BaSeO_4$ mit wss. K_2CO_3, wodurch $BaSeO_4$, nicht aber $BaSO_4$ zerlegt wird. Die an K_2SO_4 freie Lsg. von K_2SeO_4 wird von neuem in das Pb-Salz übergeführt und mit H_2S zerlegt.

e) *Ueber das Cadmiumsalz.* — Man schmilzt SeO_2 mit Salpeter, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, löst in W., kocht mit HNO_3 zur Beseitigung der HNO_2 und versetzt mit wss. $Ca(NO_3)_2$. Das teils sogleich, teils nach weiterem Eindampfen niedergefallene $CaSeO_4$ reinigt man durch Lösen in W. und Abscheiden durch Erhitzen der Lsg., zersetzt es durch Kochen mit einer hinreichenden Menge von Cadmiumoxalat und W., filtriert, leitet H_2S ein und befreit die von CdS abfiltrierte wss. H_2SeO_4

durch Erhitzen vom überschüssigen H_2S. v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* **39**, (1860) 299; *J. B.* **1860**, 85).

Von den älteren Methoden empfiehlt von GERICHTEN als die besten die Darst. über das Bleisalz nach MITSCHERLICH und über das Cadmiumsalz nach v. HAUER.

2. *Reinigung.* — Vgl. bei den einzelnen Darstellungsmethoden. — Als allgemeine Reinigungsmethode benutzen CAMERON u. MACALLAN die leichte Darstellung des kristallisierten Dihydrates H_2SeO_4,H_2O: Man kocht verd. wss. H_2SeO_4, bis sie die Temp. 205° erreicht, kühlt ab und bringt die Lsg. durch Impfen mit einem Kristall von H_2SeO_4,H_2O zur Kristallisation; die erhaltenen Kristalle können geschmolzen und von neuem zur Kristallisation gebracht werden. CAMERON u. MACALLAN.

3. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Allgemeines.* — Ist, auch in konz. Zustande, eine wasserhelle Flüssigkeit. — Konz. H_2SeO_4 zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und erhitzt sich mit W. so wie konz. H_2SO_4. MITSCHERLICH. Vgl. Monohydrat, S. 771.

b) *Spezifisches Gewicht.* — Nach CAMERON u. MACALLAN (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1889) 24; *Chem. N.* 59, (1889) 259):

% H_2SeO_4	Spez. Gewicht	% H_2SeO_4	Spez. Gewicht
99.73	2.6083	90.00	2.3848
99.50	2.6051	89.00	2.3568
99.00	2.5975	88.00	2.3291
98.50	2.5863	87.00	2.3061
98.00	2.5767	86.00	2.2795
97.50	2.5695	85.00	2.2558
97.00	2.5601	84.00	2.2258
96.00	2.5388	83.00	2.1946
95.00	2.5163	82.00	2.1757
94.00	2.4925	81.00	2.1479
93.00	2.4596	80.00	2.1216
92.00	2.4322	79.00	2.0922
91.00	2.4081	73.50	1.9675

Das spez. Gew. nimmt also im Gegensatz zum spez. Gew. der H_2SO_4 bis zur höchsten Konz. stets zu; die Beträge der Zunahme mit der Konz. sind für gleiche Konzentrationsänderungen keine regelmäßigen, sondern vermindern sich mit wachsender Konz., wie bei H_2SO_4, aber nicht regelmäßig; besonders bemerkenswert ist diese Verminderung bei den höchsten Konzz. — Ein Gehalt an SeO_2 erhöht das spez. Gewicht der konz. H_2SeO_4. Dadurch erklären sich die Abweichungen der von CAMERON u. MACALLAN angegebenen Werte von denjenigen, welche MITSCHERLICH, BERZELIUS u. FABIAN an durch Abdampfen dargestellten, höchst konzz. Säuren (vgl. S. 776) gefunden haben: diese Säuren enthielten wahrscheinlich SeO_2, und zwar als solches, nicht als H_2SeO_3 (denn H_2SeO_3 dissoziiert bei einer Temp., die unterhalb derjenigen Temp. liegt, bis zu welcher die von BERZELIUS, MITSCHERLICH u. FABIAN untersuchten Säuren konzentriert waren). CAMERON u. MACALLAN. Vgl. das Verhalten beim Konzentrieren und stärkeren Erhitzen, S. 776.

c) *Elektrische Eigenschaften.* α) *Molekulare Leitfähigkeit.* — Beträgt bei 25° für ein Grammäquivalent, gelöst

in	4	16	64	256	1024	4096	8192 l. W.
=	103.2	107.4	127.3	150.6	169.1	177.1	176.9

OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 313). Vgl. MIOLATI u. MASCETTI (*Gazz. chim. ital.* [1] **31**, (1901) 105). — β) *Thermostrom.* — Bringt man in wss. H_2SeO_4 Quecksilberelektroden, so entsteht ein Thermostrom, dessen Stärke bei schwachen Lsgg. mit der Konz. fällt, bei stärkeren Lsgg. sich umgekehrt verhält. GORE (*Proc. Roy. Soc.* **29**, (1879) 472; *J. B.* **1880**, 175).

d) *Molekularrefraktion.* — Für Lsgg. von 41.8 bis 27.3% H_2SeO_4 und die D-Linie: 29.79 bis 29.39; die mittlere Abnahme der Molekularrefraktion beim Verdünnen beträgt

also für je 1% Abnahme der Konz. = 0.027. GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 846).

e) *Thermochemisches.* α) *Bildungswärme:* Se,O_3, aq . . . + 77.240 Kal.; SeO_2,O,aq . . . + 19.530 Kal.; SeO_2aq,O . . . + 20.450 Kal. THOMSEN (*J. B.* **1872**, 67); Se,O_3,aq . . . + 76.660 Kal.; SeO_2,aq,O . . . + 20.500 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* **1882**, Bd. 2, 274). $Se,O_4,H_2 = H_2SeO_4$ (gelöst) . . . + 145.66 Kal.; $Se,O_3,H_2O = H_2SeO_4$ (gelöst) . . . + 76.66 Kal. METZNER (*Compt. rend.* **123**, (1896) 998; *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 222). Vgl. Oxydationswärme von SeO_2, S. 769; Lösungswärme des Monohydrates H_2SeO_4, S. 770; Bildungs- und Lösungswärme des Dihydrates H_2SeO_4,H_2O, S. 773. — *Neutralisationswärme* vgl. S. 778.

4. *Chemisches Verhalten.* a) *Verhalten beim Konzentrieren und weiteren Erhitzen.* — Die stärkste durch Abdampfen darstellbare Säure hat D. = 2.6 und enthält noch etwa 4% W.; erhitzt man bei der Konz. der wss. Säure bis gegen 290°, so zerfällt H_2SeO_4 in O und SO_2. BERZELIUS. — Wenn das Abdampfen bis zu 165° fortgesetzt wird, so erhält man eine Säure von D. = 2.524; beim Abdampfen bis zu 267°: D. = 2.600; beim Abdampfen bis zu 285°, wo sich bereits etwas SeO_2 gebildet hat, D. = 2.625. Die bis zu 280° abgedampfte Säure enthält 84.21 g SeO_3 auf 15.75 g W., also auf 1 Mol. SeO_3 etwas mehr als 1 Mol. W. (= 95.9% H_2SeO_4). Die Zersetzbarkeit bei höherer Temp. hindert die vollständige Erreichung dieses Punktes. MITSCHERLICH. — Durch Abdampfen bis zu 265° erhält man eine Säure von D. = 2.609 mit 83.21% SeO_3 (= 94.9% H_2SeO_4); bringt man diese wiederholt möglichst heiß, bei 240 bis 260°, neben konz. H_2SO_4 unter die Glocke der Luftpumpe und evakuiert, so erhält man eine Fl. von D. = 2.627 mit 85.46% SeO_3 (= 97.4% H_2SeO_4). FABIAN. Diese Säure betrachtet FABIAN als Selensäurehydrat, welches indessen einen Gehalt von 87.6% SeO_3 besitzen würde (vgl. S. 772).

Nach Beobachtungen von CAMERON u. MACALLAN (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1890) 27; *Chem. N.* 59, (1889) 219 u. 267; *Monit. scient.* [4] **3**, (1889) 136; *J. B.* **1889**, 388; *Ber.* 22, (1889) R. 477) liegen die Verhältnisse folgendermaßen: Kocht man unter gewöhnlichem Druck verd. wss. H_2SeO_4, so geht nur W. fort, bis die Temp. 205° und die Zus. des Dihydrates H_2SeO_4,H_2O erreicht ist (vgl. S. 772). In dieser Hinsicht verhält sich verd. wss. H_2SeO_4 wie verd. wss. H_2SO_4. Oberhalb 205° wird das Destillat sauer, enthält zunächst nur Spuren von H_2SeO_4, deren Gehalt allmählich wächst. Eine Probe der zwischen 205 und 227° destillierenden Fl. enthielt 0.53% H_2SeO_4, zwischen 227 und 260°: 3.03% H_2SeO_4. Bei 260° beginnt die Säure in weißen Dämpfen überzudestillieren. Bei höheren Tempp. wird ein Teil der Säure zersetzt, und das Destillat enthält infolge des durch Zers. gebildeten W. sehr verd. H_2SeO_4. Nach dem Erhitzen bis auf 325° enthielt das Destillat 5.04% H_2SeO_4. Bei noch höherer Temp. destilliert viel SeO_2 über. Nach weiterem Erhitzen bis zur Zers. des größten Teils der Säure enthielt das Destillat 36.90% Säure, ber. als H_2SeO_4; aber ein großer Teil der Acidität fällt auf Ggw. von SeO_2. Die bei gewöhnlichem Druck destillierende Säure ist also stets sehr verdünnt. — Da durch starkes Erhitzen unter gewöhnlichem Druck teilweise Zers. in SeO_2, O und W. eintritt, so wird die nicht zersetzte, zurückbleibende Säure durch das gebildete W. verdünnt und kann durch Impfen mit einem Kristall des Monohydrates H_2SeO_4 nicht zur Kristallisation gebracht werden. Bei weiterem Erhitzen schreitet die Verdünnung weiter, bis dieselbe hinreicht, um Destillation von verd. H_2SeO_4 hervorzurufen (vgl. oben). Während beim Erhitzen von konz. H_2SO_4 das Anhydrid SO_3 entweicht, bis die Konz. von etwa 98⅓% H_2SO_4 erreicht ist (vgl. d. Bd. S. 532), ist das Anhydrid SeO_3 unfähig, bei der hohen Temp. in Freiheit zu existieren, sondern zerfällt in SeO_2 und O. — Die Zersetzungstemp. von H_2SeO_4 steht in engem Zusammenhange mit der Temp., bei welcher SeO_2 sublimiert. Wird H_2SeO_4 längere Zeit bei 250° gehalten (der Temp., bei welcher langsame Verflüchtigung von SeO_2 stattfindet, vgl.

S. 758), so enthält sie stets Spuren von SeO_2, während bei 280° (der Temp. bei welcher SeO_2 rasch sublimiert) starke Zers. stattfindet (vgl. oben). — Arbeitet man dagegen im Vakuum, so destilliert beim Erhitzen verd. wss. H_2SeO_4 über, bis die Temp. 180° erreicht ist und der Rückstand aus dem Monohydrat H_2SeO_4 besteht (vgl. S. 769; daselbst siehe auch die Versuchsanordnung). Erhitzt man langsam bis 100° und hält die Fl. so lange bei dieser Temp., als noch Säure abdestilliert, so besteht der Rückstand aus einer ca. 93%igen Säure. Derselbe enthielt je nach der Dauer des Erhitzens usw. 92.03, 92.08, 93.28, 93.70% H_2SeO_4. Erhitzt man diese Säure weiter auf 150°, so erscheint die bei 150° überdestillierende, mehr oder weniger verd., wss. Säure in dichten, weißen Dämpfen; der Rückstand enthielt 97.25% H_2SeO_4. Eine frische Probe, die auf 155° erhitzt und längere Zeit bei dieser Temp. gehalten wurde, enthielt 97.67% H_2SeO_4; nach weiterem Erhitzen auf 162° : 97.85% H_2SeO_4. Bei 180° wird das Monohydrat H_2SeO_4 hinterlassen (vgl. dieses S. 769). Bei weiterem Erhitzen destilliert aber nicht das Monohydrat über, sondern dieses zersetzt sich, bei 200° langsam, bei höherer Temp. rasch, in SeO_2, O und H_2O. Das so gebildete W. verdünnt einen Teil der unzersetzt gebliebenen Säure, die dann als solche destilliert. Im Rückstand bleibt ein an SeO_2 um so reicheres Gemenge von Monohydrat zurück, je höher die Temp. stieg und je länger die Dest. dauerte. Das Destillat besteht aus sehr konz. H_2SeO_4, gemischt mit SeO_2. CAMERON u. MACALLAN.

b) *Verhalten gegen HCl, HBr, HJ.* — Zerfällt beim Kochen mit HCl in in Cl und H_2SeO_3; das Gemisch von H_2SeO_4 und HCl löst, ebenso wie Königswasser, Au und Pt auf. MITSCHERLICH. Vgl. PETTERSSON (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 287); GOOCH u. EVANS jr. (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 253; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] **50**, (1895) 400). — Wird durch KBr in schwefelsaurer Lsg. unter Einhaltung bestimmter Bedingungen zu SeO_2 reduziert. GOOCH u. SCOVILLE (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 256; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] **50**, (1895) 402; *J. B.* **1895**, 2760). — HJ wirkt auf H_2SeO_4 langsamer reduzierend als auf H_2SeO_3, wofern nicht ein großer Ueberschuß von HCl zugegen ist. GOOCH u. REYNOLDS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **50**, (1895) 254; *C.-B.* **1895**, 2, 751).

c) *Verhalten gegen S, Se, Te* vgl. S. 771; *gegen H_2S und SO_2.* — Wird weder durch SO_2 noch durch H_2S zersetzt. MITSCHERLICH.

d) *Einwirkung von N_2O_4 auf H_2SeO_4* vgl. unter *Nitrosylselensäure*, S. 787.

e) *Verhalten gegen Metalle.* — Wss. H_2SeO_4 löst in der Wärme Cu und Au, aber nicht Pt, unter B. von H_2SeO_3; dagegen Zn und Fe unter Entw. von Wasserstoff. MITSCHERLICH. — Reagiert beim Erhitzen mit überschüssigem Hg nach: $Hg + H_2SeO_4 = HgSeO_3 + H_2O$; bei überschüssiger H_2SeO_4 wird das zuerst entstandene $HgSeO_3$ zersetzt und $HgSeO_4$ gebildet. CAMERON u. DAVY (*Chem. N.* **44**, (1881) 63; *J. B.* **1881**, 295). Einw. auf Au vgl. auch WARREN (*Chem. N.* **61**, (1890) 100; *J. B.* **1890**, 2373).

f) *Verhalten gegen organische Körper.* — Konz. H_2SeO_4 bildet beim Mischen mit *Alkohol* unter Erwärmung bis auf 80° Aethylselensäure. FABIAN. — Wirkt in konz. Zustande auf *Benzol* ein unter B. einer Verb., deren Baryumsalz kristallinisch ist. CHABRIÉ (*Bull. soc. chim.* [2] **50**, (1888) 133; *J. B.* **1888**, 1425). — H_2SeO_4 (D. = 1.4) bildet bei Einw. auf Bzl. oder chlorierte Benzole kein Selenderivat, das der durch Einw. von H_2SO_4 entstehenden Sulfoverbindung analog ist. ISTRATI (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, (1889) 480; *J. B.* **1889**, 1866; *Ber.* **22**, (1889) R. 708). — *Phenylhydrazin* wird in der Kälte langsam, beim Kochen schnell reduziert. Bei Einw. auf konz. alkohol. Lsg. von H_2SeO_4 fällt $(C_6H_5.NH.NH_2)_2,H_2SeO_4$ aus. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 257; *C.-B.* **1902**, 2, 1309). — Beim Kochen mit *Hydroxylaminchlorhydrat* scheidet sich Se quantitativ ab. JANNASCH u. HEIMANN (*Ber.* **31**, (1898) 2377; *C.-B.* **1898**, 2, 1034).

V. *Selenate; Selensaure Salze.*

1. *Allgemeines.* — H_2SeO_4 ist zweibasisch und bildet *neutrale* Salze, M_2SeO_4, und *saure* Salze, $MHSeO_4$. — Auch basische Salze sind bekannt, z. B. basisches Cupri- und Cobaltoselenat. Bogdan (*Pharm. Post* **28**, (1895) 77; *C.-B.* **1895**, 1, 630); Metzner (*Compt. rend.* **127**, (1898) 54; *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 214; *J. B.* **1898**, 413). — Doppelsalze vgl. unter 2, b, S. 779. — Die Affinität der H_2SeO_4 zu den Metalloxyden ist fast ebenso groß wie bei H_2SO_4. — Metzner (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 224) gibt folgende vergleichende Zusammenstellung der *Neutralisations-* und *Bildungswärmen* der Selenate und Sulfate (bezogen auf verdd. Lsgg. und die Temp. 15°):

Oxyde	Selenate		Sulfate (vgl. d. Bd. S. 541).	
	Neutralisations-wärme	Bildungswärme aus den Elementen	Neutralisations-wärme	Bildungswärme aus den Elementen
2KOH	31.31	272.57	31.4	342.2
$K_2SeO_4 + H_2SeO_4$	−1.24		−2.04	
2NaOH	31.19	253.05	31.7	326.4
$Na_2SeO_4 + H_2SeO_4$	−0.68		−2.10	
BaO	36.92	x + 141.58	36.8	x + 205.8
PbO	21.64	149.37	21.4	214.0
Ag_2O	22.6	106.25	14.4	165.8
CuO	18.126	135.18	18.4	180.4

Der Unterschied in den Neutralisationswärmen der beiden Ag-Salze erklärt sich aus ihrer verschiedenen Löslichkeit. Metzner.

2. *Bildung und Darstellung.* — a) Vgl. Darst. der wss. H_2SeO_4, S. 773; ferner bei den einzelnen Metallen. — b) Als bequeme und glatte Darstellungsmethode von Alkaliselenaten empfiehlt Müller (*Ber.* **36**, (1903) 4262) die *Elektrolyse* von Alkaliseleniten: Man taucht in eine neutrale Lsg. von Alkaliselenit ein glattes, als Anode dienendes Platinblech, ordnet ihm zu beiden Seiten als Kathode je einen Platindraht an und schickt bei gewöhnlicher Temp. den elektrischen Strom hindurch, bis sämtliches Selenat verschwunden ist, was leicht daran erkannt wird, daß eine Probe des Elektrolyten in angesäuerter KJ-Lsg. keine Ausscheidung von freiem J und Se veranlaßt. Ein Zusatz von Chromat bringt keine besonderen Vorteile mit sich. Bei Anwendung von 120 ccm einer 10%igen neutralen Lsg. von Na_2SeO_3, einer anodischen Stromdichte von 0.016 Amp. pro qcm und der Temp. 19° betrug nach 30 bzw. 60 Min. ohne Zusatz von Chromat: die Oxydation 88.2 bzw. 85.2%, die Reduktion 1.9 bzw. 1.0%; bei Zusatz von Chromat: die Oxydation 87.5 bzw. 84.8%, die Reduktion in beiden Fällen 0.0%. — Die Rk. verläuft glatt nach: $SeO_3'' + OH' + 2 \oplus = SeO_4 + H''$; die B. einer der Dithionsäure entsprechenden Verb. findet hierbei nicht statt. Anfänglich tritt geringe Reduktion zu Se ein, was später nicht mehr der Fall ist (vgl. oben). Das Se ist zunächst so fein in der Fl. verteilt, daß man es für kolloidal halten könnte. Mit der Zeit ballt es sich jedoch zusammen. Man filtriert von der äußerst geringen Menge Se ab, dampft die Fl., die zufolge der Se-Ausscheidung ein wenig alkal. ist, ein und erhält so das Na_2SeO_4 in großer Reinheit. — Arbeitet man unter Zusatz von Chromat, so ist die Reingewinnung des Selenats umständlicher, weshalb die Elektrolyse zweckmäßiger ohne Chromatzusatz ausgeführt wird. — Nach Elektrolyse ohne Chromat sind die Kathoden mit einem schön roten, festhaftenden Selenüberzug bekleidet, während nach der Elektrolyse mit Chromat die Kathoden scheinbar unverändert sind infolge der Bildung eines Chromoxyddiaphragmas. Ob die im

ersten Falle im späteren Verlauf ausbleibende Reduktion der B. eines Selendiaphragmas zuzuschreiben ist, konnte noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden. MÜLLER (*Ber.* **36**, (1903) 4262).

c) *Darstellung kristallisierter Selenate.* — Durch Schmelzen eines Alkaliselenates mit dem Chlorid des betr. Metalls und etwas NaCl. So wurden die kristallisierten Selenate von Ba, Sr, Ca und Pb dargestellt, die sämtlich orthorhombisch sind und sowohl untereinander als auch mit den entsprechenden Sulfaten chemisch, kristallographisch und optisch isomorph sind. MICHEL (*Bull. soc. chim.* [2] **49**, (1888) 29; *Compt. rend.* **106**, (1888) 878; *J. B.* **1888**, 502). Vgl. a. FRIEDEL u. SARASIN (*Arch. phys. nat.* [3] **27**, (1892) 145; *J. B.* **1892**, 519).

3. *Eigenschaften.* a) *Isomorphie mit Sulfaten, Chromaten und Manganaten; kristallographische und optische Eigenschaften; Molekularvolumen.* — Die Selenate sind mit den Sulfaten, Chromaten und Manganaten isomorph. VON HAUER. WOHLWILL. — Die Selenate von K, Rb, Cs, Tl bilden mit den entsprechenden Sulfaten und $(NH_4)_2SO_4$, ferner mit den Chromaten und Manganaten von K, Rb, Cs eine isomorphe Gruppe von rhombischen, schwach doppelbrechenden, pseudohexagonalen Säulen. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 24; *J. B.* **1891**, 11). — Obwohl die Selenate mit den Sulfaten isomorph und ihnen gleich zusammengesetzt sind, unterscheiden sich dieselben von den Sulfaten dadurch, daß sie unter gleichen Bedingungen mit geringeren Wassermengen kristallisieren als die Sulfate und, um gleiche Wassermengen aufzunehmen, wie diese, eine weit niedrigere Kristallisationstemp. erfordern. Die Selenate haben ein größeres spezifisches Volum und einen größeren Achsenwinkel als die entsprechenden Sulfate; das Verhältnis des Achsenwinkels zu den beiden anderen Winkeln ist kleiner als bei jenen. TOPSÖE (*Kryst.-kem. Unders.* S. 5 u. 64). — Der Isomorphismus der H_2SeO_4- und H_2SO_4-Verbb. besteht in einem innigen Zusammenkristallisieren derselben. PETTERSSON (*Ber.* **9**, (1876) 1676). — Vergleichende Untersuchung der *kristallographischen* Eigenschaften der normalen Selenate von K, Rb, Cs vgl. TUTTON (*Z. Kryst.* **29**, (1897) 63; *J. B.* **1897**, 134). — *Optische* Eigenschaften der Selenate vgl. TOPSÖE u. CHRISTIANSEN (*K. Danske Vidensk. Selskabs Skr.* **5**, *Raekke* 9; *Ann. Chim. Phys.* [4] **31**, 1; *Pogg. Ergänzungsband* **6**, (1873) 499; *J. B.* **1873**, 139). — Beim Ersatz von S in den Sulfaten durch Se steigt die *Molekular-Refraktion* nach der LORENZ'schen Formel um 3.4 bis 3.8, nach der GLADSTONE'schen um 6.2 bis 6.7. TUTTON (*Proc. Chem. Soc.* **1896/97** Nr. 180; *C.-B.* **1897**, 2, 12). — *Optische* Eigenschaften und *Molekularvolum* der monoklinen Modifikation der Selenate mit sechs Mol. Kristallwasser im Vergleich mit den entsprechenden Sulfaten vgl. WYROUBOFF (*Bull. soc. franc. minér.* **12**, (1889) 366; *Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 501; *J. B.* **1889**, 461).

In der Reihe der Sulfate und Selenate von K, Rb, Cs, NH_4 wird durch Substitution der Gruppe SO_4 durch SeO_4 das *Molekularvolum* um ungefähr 6.6 erhöht; dasselbe gilt für die Alaune (vgl. S. 773). Bei isomorphen und gleich zusammengesetzten Selenaten und Sulfaten verursacht die Vertretung der Atomgruppe SO_4 durch SeO_4 eine Volumvergrößerung des Moleküls um ungefähr 6.6 Volumeinheiten. PETTERSSON (*Ber.* **9**, (1876) 1559). — Für die zunehmende Verwandtschaft der Metalle nach der zunehmenden Vergrößerung des Gesamtvolums ihrer Selenate erhält man die Reihenfolge: Rb, K, Na, Ba, Pb, Ag, Tl. MÜLLER-ERZBACH (*Ann.* **218**, (1883) 113; *J. B.* **1883**, 27). Daselbst vgl. auch Affinitäts- und Dichtigkeits-Verhältnis zur Chromsäure. — *Volumkonstitution* der Selenate vgl. SCHRÖDER (*J. prakt. Chem.* [2] **22**, (1880) 432). — Vgl. bei $(NH_4)_2SeO_4$ S. 785 und Nachtrag.

b) *Doppelsalze und komplexe Verbindungen.* — Ebenso wie H_2SO_4 bildet auch H_2SeO_4 Doppelsalze und Alaune, die ebenfalls den analogen Sulfaten in Zusammensetzung und Kristallform entsprechen. HAUER; WOHLWILL. — Die Doppelsalze entstehen durch Anlagerung der Moleküle der Komponenten aneinander ohne Kontraktion. PETTERSSON (*Ber.* **9**, (1876) 1559).

α) *Doppelsalze nur von H_2SeO_4.* — Von TOPSOË u. CHRISTIANSEN sind untersucht: $MgSeO_4,(NH_4)_2SeO_4,6H_2O$; $MgSeO_4,K_2SeO_4,6H_2O$; $ZnSeO_4,(NH_4)_2SeO_4,6H_2O$; $ZnSeO_4,K_2SeO_4,6H_2O$; $CuSeO_4,(NH_4)_2SeO_4,6H_2O$; $CuSeO_4,K_2SeO_4,6H_2O$; $FeSeO_4,(NH_4)_2SeO_4,6H_2O$; $CoSeO_4,K_2SeO_4,6H_2O$; $NiSeO_4,(NH_4)_2SeO_4,6H_2O$; $NiSeO_4,K_2SeO_4,6H_2O$. — Doppelselenate von Co und Ni:

$R_2Co(SeO_4)_2,6H_2O$ und $R_2Ni(SeO_4)_2,6H_2O$ (R = K, NH_4, Rb, Cs, Tl) vgl. PETTERSSON. — Die Doppelsalze $R''(NH_4)_2(SeO_4)_2,6H_2O$ (R'' = Mg, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) haben annähernd gleiches Molekularvolumen. Die Konstante $\frac{B}{d}$ (B = Densitätszahl, d = Dichte) beträgt im Mittel: 29.5; für die analogen K-Doppelsalze ist $\frac{B}{d}$ = 24.0 (vgl. Doppelsulfate, d. Bd. S. 552). GROSHANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, (1885) 236; *J. B.* **1885**, 51). — Kristallographische Untersuchung der Doppelsalze $R_2Zn(SeO_4)_2,6H_2O$ (R = K, Rb, Cs) vgl. TUTTON (*Z. Kryst.* **33**, (1901) 1). — Von *Alaunen* sind untersucht worden: *Aluminiumalaune* und *Chromalaune* von dem Typus $R'_2M'''_2(SeO_4)_4,24H_2O$ (R' = K, Na, NH_4, Cs, Rb, Tl oder aliphatische Amine; M''' = Al oder Cr). WEBER; VON GERICHTEN (*Ann.* **168**, (1873) 214; *J. B.* **1873**, 213); PETTERSSON (*Ber.* **6**, (1873) 1466; **7**, (1874) 477); FABRE (*Compt. rend.* **105**, (1887) 114; *Ber.* **20**, (1887) R. 543). — Na-Cr-Alaune und *Eisenalaune*, in denen nur H_2SeO_4 vorkommt, konnte PETTERSSON nicht erhalten. Vgl. aber gemischte Alaune von H_2SeO_4 und H_2SO_4, unten. — Die Alaune der H_2SeO_4 haben (mit Ausnahme des Na-Alaunes) durchgehends *Aequivalentvolumina* zwischen 284.0 bis 297.8; die Zahlen sind um 11.1 bis 14.4 größer als diejenigen für die analogen H_2SO_4-Alaune (vgl. d. Bd. S. 552). PETTERSSON.

β) Gemischte Salze von H_2SeO_4 und H_2SO_4. — Durch Mischen der konz. Lsgg. eines Metallsulfates mit K_2SO_4 erhielt VON GERICHTEN (*Ann.* **168**, (1873) 214; *J. B.* **1873**, 213) die *schwefelselensauren* Doppelsalze $K_2SeO_4,MSO_4,6H_2O$ (M = Ni, Co, Fe, Zn, Mn, Cd, Cu, Mg). Dieselben kristallisieren gut; sind isomorph mit den entsprechenden reinen selen- oder reinen schwefelsauren Doppelsalzen; ferner isomorph mit den *selenschwefelsauren* Doppelsalzen $MSeO_4,K_2SO_4,6H_2O$ (M = wie oben). V. GERICHTEN.. — *Gemischte Alaune von H_2SeO_4 und H_2SO_4*: Durch Mischen von Lsgg. der Komponenten entstehen die *schwefelselensauren Alaune* $K_2SeO_4,M'''_2(SO_4)_3,24H_2O$ (M''' = Al, Cr, Fe, Mn) und die *selenschwefelsauren Alaune* $K_2SO_4,M'''_2(SeO_4)_3,24H_2O$ (M''' = Al, Cr, Fe).

γ) Verschiedenes. — Ueber *Alkali-Selenoarsenate* vgl. CLEVER u. MUTHMANN (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 117; *C.-B.* **1895**, 2, 958); WEINLAND u. RUMPF (*Ber.* **29**, (1896) 1008; *C.-B.* **1896**, 1, 1092); — Doppelverbb. von Selenaten mit *Jodaten*, *Phosphaten* und *Arsenaten* vgl. WEINLAND u. BARTTLINGK (*Ber.* **36**, (1903) 1397; *C.-B.* **1903**, 1, 1399); — *Fluorselenate* vgl. WEINLAND u. ALFA (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 43; *C.-B.* **1899**, 2, 171; vgl. auch unten); Verbb. mit *Uranyl* vgl. SENDTNER (*Ann.* **195**, (1879) 325; *J. B.* **1879**, 292). Näheres siehe bei den bezüglichen Elementen.

c) *Chemisches Verhalten der Selenate. α) Verhalten beim Erhitzen für sich oder mit anderen Körpern.* — Die Selenate ertragen meistens die Glühhitze ohne Zers. Auf glühender Kohle verpuffen sie, MITSCHERLICH, mit Selengeruch, meistens unter Zurücklassung eines Selenids. BERZELIUS. Vor dem Lötrohr mit Phosphorsalz oder Na_2CO_3 zeigen die Selenate dieselben Verhältnisse wie die Selenite (vgl. S. 766). H. ROSE. — Durch H werden die Selenate bei viel schwächerer Glühhitze zu Selenid reduziert, als die Sulfate zu Sulfid (vgl. d. Bd. S. 546). BERZELIUS. — Beim Erhitzen mit NH_4Cl werden sie unter Abscheidung von Se zersetzt. Beim Kochen mit HCl liefern sie H_2SeO_3 und Cl (wodurch sie das Vermögen erhalten, Gold zu lösen und Indigolsg. zu entfärben), so daß sie jetzt durch SO_2 oder H_2S (welche Se oder Schwefelselen abscheiden), und nicht mehr durch $BaCl_2$ fällbar sind. MITSCHERLICH. Die in W. unl. Salze bedürfen eines längeren Kochens mit HCl, bis sie auf diese Weise zersetzt sind. H. ROSE. Ihre Säure wird nicht durch SO_2 und nicht durch H_2S zersetzt. MITSCHERLICH. — Durch Eindampfen mit HFl kann in den Selenaten die OH-Gruppe durch Fl ersetzt werden unter B. von *Fluorselenaten.* WEINLAND u. ALFA (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 43; *C.-B.* **1899**, 2, 171). Vgl. Bd. II, 1, S. 130, 208.

β) Löslichkeit. — Die neutralen Selenate lösen sich sämtlich in W.; nur die Selenate von Ba, Sr, Ca und Pb lösen sich nicht oder schwer in W.

und wss. HNO_3. (HCl kann allmählich lösend wirken durch Zers. des Selenates zu Selenit.) Die gelösten Salze geben daher mit Baryumsalzen einen in Säuren unl. Nd. Mitscherlich. — $BaSeO_4$ ist weniger unlöslich in W. und verdd. Säuren als $BaSO_4$. H. Rose (*Pogg.* **95**, (1855) 426; *J. B.* **1855**, 276). Zur quantitativen Bestimmung der Selensäure ist die Fällung durch $BaCl_2$ nicht brauchbar, Rose-Finkener (*Handb. der anal. Chem.* **1871**, II, 444). — Die basischen Selenate von Cu und Co sind beide unl. in W., ll. in Säuren. Bogdan (*Pharm. Post* 28, (1895) 77; *C.-B.* **1895**, 1, 630).

γ) *Verhalten bei der Elektrolyse.* — Ebenso wie bei Elektrolyse von Alkaliseleniten (vgl. 1, b) S. 778) findet auch hier nur im Anfang eine sehr minimale Reduktion statt; am Niveau des Elektrolyten sammeln sich wenig schmutzigbraune Flocken. Ob die im späteren Verlauf ausbleibende Reduktion der B. eines Selendiaphragmas zuzuschreiben ist, muß auch hier vor der Hand unentschieden bleiben. Die Kathoden haben während der Polarisation eine braune Färbung angenommen; erst wenn der Elektrolyt durch Zusatz von freier H_2SeO_4 sauer gemacht wird, belegen sie sich mit einem prachtvollen roten Selenüberzug. Müller (*Ber.* **36**, (1903) 4265). — Darstellung von Kaliumperselenat durch Elektrolyse von konz. K_2SeO_4-Lsg. vgl. Bd. II, 1, S. 88.

VI. *Physiologische Wirkung.* — Nach Rabuteau sind die Selenate giftig infolge B. von H_2Se im Organismus. Vgl. auch unter Se, S. 747.

VII. *Analytisches.* — A. *Nachweis.* — H_2SeO_4 gibt im allgemeinen dieselben Reaktionen wie H_2SO_4, vgl. chem. Verhalten der H_2SeO_4, S. 777, und der Selenate, S. 780; ferner bei H_2SO_4, S. 554. — Unterscheidet sich von H_2SO_4 dadurch, daß beim Kochen mit HCl Chlor entwickelt wird, und darauf durch SO_2 ein roter Nd. gefällt wird. Vgl. S. 777.

B. *Bestimmung.* — Zur *gewichtsanalytischen Bestimmung* reduziert man die Lsg. des Selenates zuerst mit HCl zu seleniger Säure und scheidet aus dieser das Selen nach S. 767 ab, Rose-Finkener (*Handbuch d. anal. Chemie* **1871**, II, 444). — *Massanalytische Bestimmung.* — Man kocht die wss. H_2SeO_4-Lsg. mit HCl und bestimmt das freigemachte Cl durch Jodtitrierung mittels $Na_2S_2O_3$. Bei Anwendung von konz. HCl und einer l. H_2SeO_4-Verb. genügt schon ein fünf bis zehn Minuten dauerndes Kochen. Pettersson (*Z. anal. Chem.* **1873**, 287; *Ber.* **6**, (1873) 1467; *J. B.* **1873**, 910). — Sind in 100 ccm Lsg. 0.1144 g H_2SeO_4 und 10 ccm HCl (D. = 1.20), so konnte nach fünf Minuten langem Erhitzen noch keine Cl-Entw. wahrgenommen werden; bei 30 ccm HCl (D. = 1.20) waren nach fünf Minuten bereits 70 % des gesamten Cl entwickelt. Zweckmäßig stellt man die Lsg. so her, daß HCl (D. = 1.20) ein Drittel liefert. Man erhitzt mit Rückflußkühler und CO_2-Strom, der das freigemachte Cl in die mit KJ gefüllte Vorlage führt. Erhitzt man ohne Rückflußkühler, so darf man die Lsg. von der empfohlenen Konz. nicht mehr als auf $^2/_3$ eindampfen. Gooch u. Evans (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **50**, (1895) 400; *Ber.* **29**, (1896) R. 261). — Auch mit KBr ist bei Innehaltung folgender Verhältnisse eine quantitative Bestimmung ausführbar: Auf 60 ccm Lsg. kommen 0.25 g H_2SeO_4, 20 ccm 50 % H_2SO_4 und 1 g KBr; die Dest. ist vollendet, wenn die Fl., nachdem sie farblos geworden ist, sich wiederum deutlich zu färben beginnt. Das ist der Fall, wenn das Vol. auf etwa 35 ccm vermindert war. Gooch u. Scoville (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **50**, (1895) 402; *Ber.* **29**, (1896) R. 262).

G. Perselensäure. $H_2Se_2O_8$.

Nicht in freiem Zustande bekannt. — Das Kaliumsalz ist von Dennis u. Brown (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 358; *C.-B.* **1901**, 2, 263) dargestellt worden. Vgl. Bd. II, 1, S. 88.

SELEN UND STICKSTOFF.

Selenstickstoff. NSe.

Espenschied. *Ann.* **113**, (1860) 101; *J. B.* **1859**, 91.
Verneuil. *Bull. soc. chim.* [2] **38**, (1882) 548; *Ber.* **16**, (1883) 219.

I. *Geschichte.* — Zuerst erhalten von Woehler (1859) und von Espenschied. Näher untersucht von Verneuil.

II. *Darstellung.* — 1. Leitet man über $SeCl_4$, das in einem langen und weiten Glasrohr möglichst ausgebreitet und mit Hilfe von Schnee und Kochsalz abgekühlt ist, trocknes, mit Luft oder H reichlich verdünntes NH_3-Gas, so färbt sich das $SeCl_4$ grün und bläht sich dann zur braunen Masse auf, welche neben unzersetztem $SeCl_4$ freies Se, NH_4Cl und NSe enthält, deren unzersetzte Anteile — aber nicht ohne Gefahr der Explosion — durch Zerreiben mit NH_3 gesättigt werden können. Man schüttet die Masse in viel W., trennt das sich abscheidende ziegelrote Pulver von der wss. H_2SeO_3, trocknet es über konz. H_2SO_4 und befreit es vom freien Se durch Behandeln mit CS_2 oder mit wss. KCN. Woehler; Espenschied (*Ann.* **113**, (1860) 101; *J. B.* **1859**, 91). — Dieses Verfahren gibt keine konstanten Resultate. Verneuil (*Bull. soc. chim.* [2] **38**, (1882) 548; *Ber.* **16**, (1883) 219). — 2. 10 g $SeCl_4$ werden mit einigen Tropfen CS_2 zerrieben und darauf in ca. einem Liter CS_2 suspendiert. Nur eine geringe Menge $SeCl_4$ geht in Lsg. Durch die Fl. wird ein Strom von trockenem NH_3 unter häufigem Umschütteln geleitet: Unter Abscheidung von Flocken von NH_4Cl färbt sich die Fl. rosa, dann tief cochenille-rot. Bei längerem Durchleiten von NH_3 verschwindet die rote Farbe, und es setzen sich braune Flocken ab: ein Gemisch von NH_4Cl und wahrscheinlich einer Verb. von Se und NSe. Man leitet weiter NH_3 ein, bis diese Flocken allmählich eine schöne, hellorangegelbe Farbe angenommen haben. Die Fl. riecht dann stark nach NH_3; gegen Mitte und bis zum Ende der Operation entwickelt sich N. Man filtriert, wäscht mit CS_2, preßt den Rückstand ab und trocknet ihn im Luftstrom. — Das so erhaltene orangefarbene Pulver ist eine Mischung von NH_4Cl und NSe. Dasselbe wird zur Entfernung von NH_4Cl mit W. gewaschen, an der Luft getrocknet und schließlich mit heißem CS_2 gereinigt. — Man erhält so 80 % der theoretischen Ausbeute an NSe. — Die Rk. verläuft nach: $6SeCl_4 + 32NH_3 = 6NSe + 24NH_4Cl + 2N$. Verneuil.

III. *Eigenschaften.* — Amorphe, orangegelbe Masse, Woehler; Espenschied. Amorphes, hellorangegelbes Pulver. Sehr hygroskopisch; beim Trocknen an der Luft werden nur 0.15 % W. zurückgehalten. Verneuil. — In ganz trockenem Zustande genügt ein leiser Druck, um es zur heftigen Explosion zu bringen. Espenschied; Verneuil. — Bei 150° ändert sich die Farbe nicht; explodiert bei 200°, Espenschied; bei 230°, und zwar ebenso leicht wie Knallsilber, aber weniger leicht als Jodstickstoff. Verneuil. Bei der Explosion entsteht stets roter Selenrauch und Geruch nach H_2Se. Espenschied. — Zersetzt sich explosiv in seine Elemente (vgl. Thermochemisches, unten). Berthelot u. Vieille (*Compt. rend.* **96**, (1883) 213; *Ber.* **16**, (1883) 382; *J. B.* **1883**, 155). — Sehr adhäsiv. — Unl. in W., Ae. und absolutem A.; äußerst wenig lösl. in CS_2, Benzol und Eisessig. W. wirkt in der Kälte nicht ein; bei 150 bis 160° tritt Zers. zu H_2SeO_3, Se und NH_3 ein. Espenschied; Verneuil. — Durch warme konz. KOH findet Abscheidung von Se und B. von K_2SeO_3 und K_2Se statt, während der gesamte N als NH_3 entwickelt wird. Durch wss. HCl werden analog $(NH_4)_2SeO_3$ und $(NH_4)_2Se$ gebildet. Espenschied; Verneuil. Unvollständiges Benetzen mit rauchender HCl oder Eintragen in gasf. HCl bewirkt heftige Explosion; ebenso Eintragen in Cl. — Verd. warme H_2SeO_4 bewirkt Zers. in H_2SeO_3, Se und NH_3, ebenso kalte oder warme HNO_3, die dann aber völlig löst. — Wss. NaClO löst unter Entw. von N und B. von Na_2SeO_4. Espenschied.

Thermochemisches. — *Bildungswärme*: N,Se . . . — 42.3 Kal.; *Wärmeentw. bei der Explosion*: NSe (93 g) = N + Se . . . +42.9; 42.4; im Mittel

42.6 Kal. bei konstantem Vol.; ... + 42.3 Kal. bei konstantem Druck. BERTHELOT u. VIEILLE (*Compt. rend.* **96**, (1883) 213; *Ber.* **16**, (1883) 382; *J. B.* **1883**, 155).

Enthält im Mittel 83.69 % Se, 16.33 % N (ber. für NSe: 85.01 % Se; 14.99 % N); nach ESPENSCHIED wahrscheinlich auch H, vielleicht in den durch die Formel HN_3Se_3 ausgedrückten Verhältnissen (ber. 84.57 % Se, 15.07 % N, 0.36 % H).

			VERNEUIL.
N	15.02	14.77 bis 15.16;	14.42, 14.98, 14.67
Se	84.98	82.75 bis 82.48;	82.71
NSe	100.00		

Besondere Versuche konstatieren die Abwesenheit von Wasserstoff. VERNEUIL.

SELEN, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

A. NH_4SeH. *Ammoniumhydroselenid*; *Selenwasserstoffammonium*, früher *Zweifach-Hydroselenammoniak*. — Mit überschüssigem, gasf. H_2Se vereinigt sich gasf. NH_3 (beide Gase in trockenem Zustande) im Verhältnis $1H_2Se$: $1NH_3$ zu NH_4SeH. — Weiße, kristallinische Masse wie NH_4SH. Ist weniger flüchtig als dieses. Riecht nach NH_3 und H_2Se. Zersetzt sich an der Luft rasch unter Abscheidung von Se; ebenso beim Erhitzen. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [2] **67**, (1838) 229). Nicht näher untersucht. — Vgl. bei $(NH_4)_2Se$, unten.

Thermochemisches. — *Bildungswärme:* N (Gas), H_5 (Gas), Se (metallisch) = NH_4SeH (fest) ... + 28.85 Kal.; NH_3 (Gas), H_2Se (Gas) = NH_4SeH (fest) ... + 29.85 Kal. Vgl. auch bei $(NH_4)_2Se$, unten. — *Lösungswärme* bei 18°: —4.95; —4.79; —5.29; im Mittel: —4.99 Kal. FABRE (*Compt. rend.* **103**, (1886) 269).

B. $(NH_4)_2Se$. *Ammoniumselenid*; *Selenammonium;* früher *Einfach-Hydroselenammoniak.* I. *Darstellung.* — 1. Bringt man trockenes gasf. H_2Se mit überschüssigem gasf. NH_3 zusammen, so absorbiert H_2Se das doppelte Vol. NH_3 unter B. eines weißen Nebels, der sich als weiße Masse absetzt (von BINEAU nicht näher identifiziert). Mischt man gleiche Vol. H_2Se und NH_3, so wird ein Teil des H_2Se nicht absorbiert. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [2] **67**, (1838) 229). — 2. Konzentriert man eine mit gasf. H_2Se gesättigte Lsg. von 5 g Ammoniummolybdat in 50 ccm W. und 20 ccm konz. wss. NH_3 im Vakuum über konz. H_2SO_4, so erhält man neben einem Rückstand von Ammoniummolybdat und metallischem Se wohldefinierte, schwarze, orthorhombische Kristalle. Die letzteren werden möglichst von Se getrennt und einige Tage mit reinem CS_2 ausgezogen. Ist die $(NH_4)_2MoO_4$-Lsg. verdünnter oder enthält sie Arsen- oder Wolframsäure, so werden keine Kristalle von $(NH_4)_2Se$, sondern nur metallisches Se erhalten. LENHER u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 277; *C.-B.* **1898**, 1, 1094).

Destilliert man ein Gemenge von CaSe und NH_4Cl, so geht neben NH_3 und Se eine rote, stark hepatisch schmeckende Fl. über, welche durch viel W. rot getrübt wird, und an der Luft Se abscheidet. BERZELIUS.

II. *Eigenschaften.* — BINEAU beschreibt das aus H_2Se und NH_3 erhaltene Prod. als weiße, feste, kristallinische Masse, die an der Luft rasch zersetzt wird unter Abscheidung von Se. BINEAU. — Nicht kristallinisch; wenn die Luft etwas H entzog, blaßrot und in W. mit roter Farbe löslich. BERZELIUS. — Die von LENHER u. SMITH auf wss. Wege erhaltenen Kristalle sind schwarz und orthorhombisch, gut gereinigt an der Luft beständig; in W. ll. zu einer dunkelroten Fl., die in frisch bereitetem Zustande aus neutralen oder alkal. Metallsalzlsgg. die betreffenden Selenide fällt, an der

Luft aber allmählich zersetzt wird unter Ausscheidung von schwarzem Se. Ein Ueberschuß an NH_3 scheint diese Zers. nicht zu verhindern.

Thermochemisches: H_2Se (gasf.) + $2NH_3$ aq (bei 14°) ... + 16.42; 15.60; 1590; im Mittel: + 15.96 Kal.; — H_2Se aq + $2NH_3$ aq ... + 6.30; 6.90; im Mittel: + 6.60 Kal. Addiert man zu dieser Zahl die Lösungswärme von H_2Se (= 9.26 Kal.), so erhält man + 15.86 Kal. Mittel aus beiden Werten: ... + 15.90 Kal. — Der Zusatz eines zweiten Mol. H_2Se zu der Lsg. von $(NH_4)_2Se$ entwickelt + 7.0 Kal. — *Bildungswärme aus den Elementen:* 2N (Gas), $2H_4$ (Gas), Se (metallisch) = $(NH_4)_2Se$ (gelöst) ... + 44.48 Kal. Fabre (*Compt. rend.* **103**, (1886) 269; *Ber.* **19**, (1886) R. 732; *J. B.* **1886**, 228).

		Lenher u. Smith.	
$2NH_4$	31.37	29.27	30.24
Se	68.63	70.04	69.81
$(NH_4)_2Se$	100.00	99.31	100.05

Die Abweichungen zwischen den gefundenen und berechneten Werten werden durch das den Kristallen anhaftende metallische Se hervorgerufen. Lenher u. Smith.

SELEN, STICKSTOFF, WASSERSTOFF UND SAUERSTOFF.

A. Ammoniumsalze der H_2SeO_3.

1. *Neutrales Ammoniumselenit.* $(NH_4)_2SeO_3$ (nach Nilson $(NH_4)_2SeO_3$, H_2O). — Wird erhalten durch Lösen von H_2SeO_3 in überschüssigem konz. wss. NH_3 oder durch Sättigen einer alkoh. Lsg. von H_2SeO_3 mit NH_3. Steigt die Temp. beim Zutropfen von wss. NH_3 zu H_2SeO_3 zu hoch, so tritt Reduktion zu Se ein. Berzelius; Muspratt (*Ann.* **70**, (1849) 275; *J. B.* **1850**, 250); Nilson (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 253; **23**, (1875) 262). — Vierseitige Säulen, geschobene vierseitige Tafeln oder federartige Kristalle. Berzelius; Muspratt. Kleine weiße Nadeln; läßt man die kleinen Kristalle in Berührung mit der Mutterlauge, so erhält man größere und durchleuchtende Prismen. Nilson. — An der Luft zerfließend, Berzelius; Muspratt; verliert an der Luft bis 18 % NH_3 unter B. von $(NH_4)HSeO_3$. Nilson. — Entwickelt beim Erhitzen unter lebhaftem Aufschäumen zuerst W. und NH_3, dann W. und N nebst wenig teils in W. gelöstem, teils sublimierendem Ammoniumtetraselenit (vgl. 4) S. 785), während geschmolzenes Se zurückbleibt, nach: $3(NH_4)_2SeO_3 = 9H_2O + 2NH_3 + 3Se + 4N$. Die Zers. ist jedoch nicht vollständig; es geht etwas Gas über, welches H_2Se zu sein scheint, ein Teil der H_2SeO_3 bleibt unzersetzt, indem sie teils mit dem ammoniakalischen W. übergeht, teils im Rückstande bleibt. Hierauf beruht die Abscheidung des Se aus H_2SeO_3 durch Erhitzen desselben mit NH_4Cl, wobei anfangs $(NH_4)_2SeO_3$ gebildet wird. Berzelius, Muspratt. — Durch Eindunsten einer mäßig konz. Lsg. von $(NH_4)_2SeO_3$ in überschüssiger 40 %iger HFl wird OH durch Fl ersetzt, und man erhält $SeO(OH)Fl(ONH_4)_2$. Weinland u. Alfa (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 43; *C.-B.* **1899**, 2, 171). — Von den Alkaloiden und Glukosiden geben nur Codeïn und Morphin mit einer Lsg. von $(NH_4)_2SeO_3$ in konz. H_2SO_4 eine grüne, allmählich braunrot werdende Färbung. Lafon (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1543; *J. B.* **1885**, 1695).

	Ber. für $(NH_4)_2SeO_3,H_2O$.	Gef. Nilson.
$(NH_4)_2O$	28.73	27.46
SeO_2	61.32	63.74

2. *Ammoniumsesquiselenit.* $2(NH_4)_2SeO_3,H_2SeO_3$. — Durch Abdampfen einer Lsg. von H_2SeO_3 in wss. NH_3. — Kristallisiert in großen zerfließlichen Prismen. Nilson.

	Ber. für $2(NH_4)_2SeO_3,H_2SeO_3$.	Gef. NILSON.
$(NH_4)_2O$	22.86	23.34
SeO_2	73.18	71.87

3. *Ammoniumdiselenit.* $(NH_4)HSeO_3$. — Durch Auflösen von $(NH_4)_2SeO_3$ in W. und freiwilliges Verdunsten, wobei NH_3 entweicht. Luftbeständige Nadeln. BERZELIUS. — Kristallisiert aus seiner sirupartigen Lsg. in hygroskopischen Prismen. NILSON.

	Ber. für $(NH_4)HSeO_3$.	Gef. NILSON.
$(NH_4)_2O$	17.81	17.92
SeO_2	76.03	76.07

4. *Ammoniumtetraselenit.* $(NH_4)HSeO_3,H_2SeO_3$. — *Vierfach-saures Ammoniumselenit* von BERZELIUS. — Durch Abdampfen von $(NH_4)HSeO_3$ (3), oben) in der Wärme oder durch Hinzufügen von Säure. Nicht kristallisierbar, an der Luft zerfließend. BERZELIUS. — Kristallisiert aus seiner sehr konz. Lsg. durch Eindampfen im Vakuum in großen sehr zerfließlichen Prismen. Verliert NH_3 beim Trocknen im Vakuum über konz. H_2SO_4. Das so getrocknete Salze ergab:

	Ber. für $(NH_4)HSeO_3,H_2SeO_3$.	Gef. NILSON.
$(NH_4)_2O$	9.43	8.30
SeO_2	80.73	87.74

B. Ammoniumsalze der H_2SeO_4.

1. *Saures Ammoniumselenat.* $(NH_4)HSeO_4$. — Uebersättigt man wss. NH_3 stark mit wss. H_2SeO_4, so bilden sich bei langsamem Abkühlen große Kristalle; häufig gesteht anfangs die ganze Fl. zum Kristallbrei, welcher sich beim Stehen in isolierte Kristalle umwandelt. TOPSOË (*Selens. Salte, Kopenhagen* **1870**, 14). — Bildet sich beim Erwärmen von $(NH_4)_2SeO_4$ (vgl. 2), unten). CAMERON u. DAVY (*Chem. N.* 38, (1878) 133; *J. B.* **1878**, 212). — Rhombisch, isomorph mit $(NH_4)HSO_4$. — Die Kristalle, meist von säulenförmigem Habitus, seltener tafelartig, wenn {001} vorwaltet, bestehen aus der Kombination {110}, {100}, {010}, {001}. — {110} : {110} = 59°12′. Die Winkel wegen Zerfließlichkeit der Kristalle nur annäherungsweise bestimmbar. — D. = 2.162. TOPSOË. — Zerfällt beim Erwärmen in Se, SeO_2, H_2O und N. CAMERON und DAVY.

2. *Neutrales Ammoniumselenat.* $(NH_4)_2SeO_4$. — Die Kristalle bilden sich leicht aus der neutralen oder schwach ammoniakalischen wss. Lsg. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 36). Vgl. auch VON HAUER (bei VON LANG; *Ber. Wien. Akad.* **45**, (1862) 109); TOPSOË (*Ber. Wien. Akad.* **66**, (1872) 18; *Arch. phys. nat.* [2] **45**, (1872) 76; *J. B.* **1872**, 163). — Nach VON LANG rhombisch, isomorph mit $(NH_4)_2SO_4$. — Nach TOPSOË monoklin; a : b : c = 1.2065 : 1 : 1.9013; β = 64°27′; steht zu $(NH_4)_2SO_4$ in Hinsicht auf die kristallographischen Eigenschaften in gar keiner Beziehung. Beobachtete Formen: {001}, {100}, {10$\bar{2}$}, {011}, {111}, {$\bar{1}$11}. TOPSOË. — Auf Grund dieser Angaben nimmt RAMMELSBERG (*Kristallogr. Chem.* **1**, 497) eine Dimorphie des $(NH_4)_2SeO_4$ an. — RETGERS bestätigt die Angaben von TOPSOË und hält Dimorphie für sehr fraglich. — Rektanguläre Tafeln; tafelförmig nach {001} und gestreckt nach der Symmetrieachse, so daß die Kristalle im polarisierten Lichte parallel auslöschen. Der Winkel c′ : c beträgt nach TOPSOË's Daten 3°19′. Doppelbrechung ist ziemlich schwach. RETGERS. — D. = 2.162 bis 2.192 TOPSOË; = 2.197 im Mittel; Molekularvolumen = 81.45. PETTERSSON (*Ber.* **9**, (1876) 1559). — Das Volum ist ein Multiplum von $\overline{5.55}$: $(N\overset{15}{H}_4)_2\overset{6}{Se}_2\overset{8}{O}_8 = 29 \times \overline{5.55} = 160.95 = 2 \times 80.47$ (spez. Vol. nach PETTERSSON (vgl. oben) = 81.45). Auch den NH_4-Doppelselenaten liegt die „Stere" $\overline{5.55}$ zugrunde. SCHRÖDER (*J. prakt. Chem.* [2] 22, (1880) 438).

Gibt beim Erwärmen zunächst unter NH_3-Entw. $(NH_4)HSeO_4$, das dann weiter zerfällt (vgl. unter B, 1) S. 785). CAMERON u. DAVY (*Chem. N.* 38, (1878) 133; *J. B.* 1878, 212). — Die H-Atome von $(NH_4)_2SeO_4$ können durch Hg ersetzt werden. Durch Fällung von $HgSeO_4$ mit NH_3 erhält man $(NHg_2)_2SeO_4,2H_2O$ (vgl. dieses, bei Hg). CAMERON u. DAVY (*Ber.* 14, (1881) 2414). — Ueber Doppelsalze mit anderen Selenaten, Selenalaune usw. vgl. S. 779. — Vgl. ferner den Nachtrag.

C. Sog. Ammoniumsalze der Selenosaminsäure(?).

Die „*Selenosaminsäure*" $HSeO_2.NH_2$ ist in freiem Zustande nicht bekannt. Als Ammoniumsalze einer solchen wurden die im Folgenden beschriebenen, durch Einw. von trockenem NH_3 auf abs. alkoh. Lsgg. von SeO_2 entstehenden Prodd. aufgefaßt. Nach DIVERS u. HADA (*Proc. Chem. Soc.* 15, (1899) 101; *C.-B.* 1899, 1, 1162) gibt jedoch SeO_2 beim Lösen mit NH_3 in gut abgekühltem Alkohol Aethylammoniumselenit, $C_2H_5(NH_4)SeO_3$ und die von BERZELIUS, sowie von CAMERON u. MACALLAN (vgl. unten) beschriebenen Amidoselenite sind wahrscheinlich nur solches Aethylammoniumselenit. Bei Ggw. von W. vereinigen sich SeO_2 und NH_3 nicht mit A., sondern bilden Ammoniumselenite. DIVERS u. HADA.

1. *Selenosaminsaures Ammonium.* $NH_4SeO_2.NH_2$. — Scheidet sich aus beim Einleiten von trockenem NH_3 in eine Lsg. von SeO_2 in absolutem A. (vgl. dagegen DIVERS u. HADA, oben). — Zerfließliches Salz; hexagonale Prismen und Pyramiden. Verwandelt sich bei gewöhnlicher Temp. unter Abgabe von NH_3 in das beständigere saure Salz (vgl. C, 2) unten). Wenig flüchtig im Vakuum oder Luftstrom. — Durch W. wird es nur schwierig und niemals vollständig in $(NH_4)_2SeO_3$ verwandelt. — Löst sich in warmem A.; scheidet sich nach dem Erkalten nach einigen Tagen vollständig aus. — 1 T. löst sich in der Kälte in 12 T. alkohol. NH_3; beim Erwärmen reichliche Lsg., die beim Erkalten lange übersättigt bleibt. — SO_2 und $SnCl_2$ scheiden Se aus. — $BaCl_2$ gibt beim Erwärmen einen geringen Nd. — Durch $PtCl_4$ lassen sich 87.94 % des NH_3 als Platinsalmiak fällen. — Konz. H_2SO_4 wirkt heftig ein, und ein Teil der Verb. wird durch die freiwerdende Wärme verflüchtigt. — HCl und HNO_3 zeigen nur geringe Einw. CAMERON u. MACALLAN (*Proc. Roy. Soc.* 54, (1888) 112; *Chem. N.* 57, (1888) 163; *Monit. scient.* [4] 2, (1888) 1007; *Ber.* 21, (1888) R. 823; *J. B.* 1888, 503).

		CAMERON u. MACALLAN.
SeO_2	76.53	76.84
NH_3	23.47	23.32
$NH_4SeO_2.NH_2$	100.00	100.16

2. *Diselenosaminsaures Ammonium.* $(NH_4)H(SeO_2.NH_2)_2$. — Wird erhalten, wenn die Lsg. des neutralen Salzes in absolutem A. eingekocht wird, bis Kristalle sich ausscheiden; oder wenn das neutrale Salz etwa dreißig Stunden über H_2SO_4 im Vakuum aufbewahrt wird. — Zerfließlich. — L. l. in A. (1 T. l. in 14 T. A. bei 14°); scheidet sich aus der alkoh. Lsg. in großen Prismen aus. — Wird durch Erhitzen teilweise unverändert verflüchtigt, teilweise in $(NH_4)_2SeO_3$ verwandelt, teilweise in seine Komponenten zerlegt. Im Vakuum oder Luftstrom flüchtig. — Wird durch SO_2 und $SnCl_2$ reduziert unter Abscheidung von Se; durch Cl oxydiert. — Gibt mit $BaCl_2$, ebenso wie das neutrale Salz, nur schwierig eine Fällung. — Durch $PtCl_4$ werden nur 81.6 % des gesamten NH_3 ausgefällt. — Säuren, auch H_2SO_4, wirken in der Kälte nur wenig ein. CAMERON u. MACALLAN.

		CAMERON u. MACALLAN.		
		im Vak. dargestellt.		aus A. krist.
SeO_2	81.30	81.42	81.11	81.62
NH_3	18.70	18.09		
$(NH_4)H(SeO_2.NH_2)_2$	100.00	99.51		

D. Nitrosylselensäure. $SeO_2(ONO)_2$.

Lenher u. Mathews. *J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 516.

1. *Darstellung.* — Kühlt man eine Mischung von ca. 83 %iger H_2SeO_4 und überschüssigem fl. N_2O_4 mit festem CO_2 ab, so bildet sich an der Oberfläche ein hellblauer und darunter eine Schicht von einem dunkler blau gefärbten Körper: Nitrosylselensäure. — Der hell blaue Körper besteht aus einem Gemisch von N_2O_4 und dem dunkler blauen Körper in wechselnden Verhältnissen. — Man kann auch von einer konzentrierten Selensäure ausgehen und zu dieser N_2O_4 und darauf eine geringe Menge W. geben. Beträchtliche Schwankungen in dem Prozentgehalt der H_2SeO_4 hatten keinen Einfluß auf die B. und Zus. der entstehenden blauen Substanzen. — Die sonst zur B. von Nitrosylschwefelsäure führenden Verfahren lieferten hier keine Resultate; auch ließ sich die der Nitrosylschwefelsäure $SO_2(OH)ONO$ entsprechende wahre Nitrosylselensäure $SeO_2(OH)ONO$ nicht erhalten.

2. *Eigenschaften.* — Unterhalb —13° fester, dunkelblauer Körper. — Schmilzt bei —13°. — Raucht an der Luft stark unter Entw. von Stickoxyden und B. von H_2SeO_4; dieselbe Zers. findet bei Tempp. oberhalb —13° statt. Wird durch W. ebenso wie Nitrosylschwefelsäure zersetzt.

3. *Konstitution.* — $\overset{VI}{Se}O_2(ONO)_2$

	Ber. für $SeO_2(ONO)_2$	Gef. Lenher u. Mathews.	
NO	29.55	29.7	30.2

SELEN UND SCHWEFEL.

Schwefelselene.

Berzelius. Vgl. Lit. bei Se, S. 705.
Rose. *Pogg.* **107**, (1859) 186; **113**, (1861) 472; *J. B.* **1859**, 187; **1861**, 827.
Rathke. *Ann.* **152**, (1869) 188; *Pogg.* **141**, (1870) 590; *Ber.* **18**, (1885) 1534; **36**, (1903) 594; *C.-B.* **1903**, 1, 688.
Bettendorff u. vom Rath. *Pogg.* **139**, (1870) 329.
Ditte. *Compt. rend.* **73**, (1871) 625 und 660; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 289; *J. B.* **1871**, 221.
von Gerichten. *Ber.* **7**, (1874) 26.
Divers u. Shimidzu. *Ber.* **18**, (1885) 1212.
Muthmann. *Z. Krist.* **17**, (1890) 357.
Ringer. *Z. anorg. Chem.* [2] **32**, (1902) 183; *C.-B.* **1902**, 2, 979.
Kolloidale Schwefelselene: Gutbier; Gutbier u. Lohmann. *Z. anorg. Chem.* [2] **32**, (1902) 292; **42**, (1904) 325; **43**, (1905) 384; *C.-B.* **1902**, 2, 1296; **1905**, 1, 206.

A. *Verbindungen, die durch Zusammenschmelzen von S und Se entstehen.* — S und Se lassen sich in jedem Verhältnis zusammenschmelzen. Berzelius; Rathke. Als wirkliche Verbb. betrachtete Berzelius nur das „*Selensulfid*“ SeS_3 (erhalten durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Se und 3 Mol. S) und das „*selenige Sulfid*“ SeS_2 (erhalten nach B) S. 790), weil die Analogie mit den Sauerstoffverbb. des Se dafür spricht.

Durch Schmelzen von S und Se in den verschiedensten Verhältnissen, partiellem Erstarren und Ausgießen der noch flüssigen Masse (also der Weg zur Darst. des monoklinen S, vgl. d. Bd. S. 343) konnten Bettendorff und vom Rath (*Pogg.* **139**, (1870) 329) keine kristallisierten Verbb. erhalten. Die geschmolzenen Massen bleiben teigig und ohne kristallinische Struktur (vgl. dagegen Ringer, S. 789). Bei Behandlung mit CS_2 erfolgt eine Umwandlung; an der Oberfläche bildet sich ein kristallinisches, gelbes

bis dunkelbraunes Pulver; die Veränderung dringt langsam tiefer, und es erfolgt langsame Lösung. Diese Umwandlung tritt sehr rasch und vollständig ein, wenn die amorphen Schwefelselene einige Zeit bei 100° erhitzt wurden; sie erfolgt um so rascher, je mehr S in der Verb ist. Der Uebergang aus dem amorphen in den kristallisierten Zustand ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß Se und S für sich dieselben Eigenschaften haben. Wie bei den Elementen erfolgt der Uebergang der Verb. in die kristallinische Form unter Volumverminderung, denn die an den Wandungen des Schmelzgefäßes fest anhaftenden amorphen Massen lösen sich nach dem Erhitzen auf 100° leicht ab. — Die kristallinischen Schwefelselene lassen sich leicht zerreiben, wobei das Pulver stark elektrisch wird, zum Teil verstäubt und mit Leichtigkeit von CS_2 gelöst wird. Aus den Lsgg. werden durch langsames Verdunsten sehr schöne, zwei bis vier mm lange, rubin- bis hellorangefarbige Kristalle gewonnen. — Die erhaltenen Kristalle zeigen je nach den Gewichtsverhältnissen der zusammengeschmolzenen Mengen von S und Se verschiedene Zus.: a) *2 Aeq. gepulverter reiner S und 1 Aeq. feingepulvertes Se* wurden innig gemengt, geschmolzen und im Trockenschrank auf 100° erhitzt. Die nach Verlauf von fünf Stunden ganz kristallinisch gewordene Masse wurde gepulvert und in CS_2 gelöst, wobei eine kleine Menge weichen orangeroten Schwefelselens zurückbleibt. Die abgegossene klare, gelbe Lsg. setzt nach kurzer Zeit im verschlossenen (die Lsg. war also in bezug auf Se übersättigt, MUTHMANN; vgl. S. 789) Gefäß an den Wandungen tiefrote kleine Kriställchen ab: 18.36% S; 81.64% Se; nahe entsprechend der Formel Se_9S_5. — Im Filtrat bilden sich bei langsamer Verdunstung am Boden des Gefäßes schöne rubinrote Kristalle: 36.42% S; 63.58% Se; annähernd entsprechend der Formel Se_7S_{10}. — Am Rande des Kristallisationsglases hatte sich eine harte Kruste abgelagert die, gepulvert und abermals in CS_2 gelöst (wobei wiederum ein kleiner Rückstand von weichem Schwefelselen hinterblieb), eine hellere Kristallisation als die vorhergehende lieferte: 45.79% S; 54.21% Se; annähernd entsprechend der Formel SeS_2. Aus dem Rückstande wurden noch zwei hellere, schön kristallisierte Prodd. erhalten; nicht analysiert. — b) *Mischung von 1 Aeq. Se und 3 Aeq. S.* — Wie a) behandelt; wird schon nach zweistündigem Erhitzen auf 100° kristallinisch; die Lsg. scheidet in verschlossener Flasche wie bei a) sehr wenige kleine, tiefrote Kristalle ab, die, der Farbe nach zu urteilen, dieselbe Zus. wie bei a) haben. — Nach demselben Verfahren wie bei a) wurden drei Kristallisationen von verschiedener Farbe erhalten: 1. Schöne, stark glänzende Prismen von der Farbe der Chromsäure: 42.85% S; 57.15% Se; annähernde Formel Se_8S_{15}. — 2. Große Prismen von hellerer Farbe: 48.68% S; 51.32% Se; annähernde Formel Se_5S_{12}. — 3. Kristalle von der Farbe des $K_2Cr_2O_7$: 55.17% S; 44.83% Se; annähernde Formel SeS_3. Die Reste der letzten Kristallisation lieferten beim Wiederauflösen abermals Schwefelselene von hellerer Farbe, darunter rhombische Oktaeder von orangeroter Farbe. — c) *Mischung von 1 Aeq. Se und 4 Aeq. S.* — Wie a) behandelt; wird schon nach kaum einstündigem Erhitzen auf 100° kristallinisch. Die Lsg. scheidet k e i n e Kristalle in verschlossener Flasche ab. — Wie oben wurden drei kristallisierte Prodd. erhalten: 1. Kristalle von der Farbe der Chromsäure: 44.16% S; 55.84% Se; Formel SeS_2. — 2. Schöne Prismen von der Farbe des $K_2Cr_2O_7$: 53.35% S; 46.65% Se; annähernde Formel SeS_3. — 3. Kristalle von hellerer Farbe als die vorigen (nicht analysiert). Unter diesen wenigen prismatischen Kristallen fanden sich viele orangerote, große, rhombische Oktaeder: 67.43% S; 32.57% Se; annähernde Formel SeS_5.

Sämtliche so erhaltene Kristalle (mit Ausnahme der rhombischen Oktaeder c, 3), oben) sind monoklin (vgl. Kristallographie der Schwefelselene, S. 793). — Durch Auflösen und abermaliges Kristallisieren der annähernd nach der Formel SeS_2 und SeS_3 zusammengesetzten Schwefelselene (vgl. oben) Prodd. von konstanter Zus. zu erhalten, ist unmöglich. Beim Auflösen bleibt auch hier ein geringer Rest von weichem Schwefelselen, der nach kurzer Zeit eine schwärzliche Färbung zeigt (diese beobachtet man bisweilen auch bei den heller gefärbten prismatischen Schwefelselenen). Aus der Lsg. von SeS_2 erhält man wiederum eine ganze Reihe verschieden gefärbter Prodd., zunächst selenreichere als SeS_2, nachher schwefelreichere. — Ebenso verhält sich SeS_3 beim Umkristallisieren. — Beim Auflösen der rhombischen Kristalle (c, 3, oben) in CS_2 werden diese undurchsichtig; sie gehen also mit anderer Modifikation in Lsg.; aus dieser kristallisieren zuerst selenreichere, prismatische Kristalle, dann folgen die orangeroten rhombischen Formen in verschiedener Färbung, schließlich reiner Schwefel.

Die von BERZELIUS angenommenen Verbb. zeigen also, in CS_2 gelöst, äußerst geringe Beständigkeit; sie zersetzen sich, und es scheiden sich je nach der Löslichkeit die verschiedensten Prodd. ab. BETTENDORFF u. VOM RATH. — Vgl. auch unter B) S. 790.

Nach RATHKE (*Pogg.* **141**, (1870) 590) gebrauchte die durch Zusammenschmelzen von S und Se erhaltene, meist amorph erstarrte und durch längeres Erhitzen auf 100° kristallinisch gemachte Masse zur Lsg. etwa 80 bis 100 T. CS_2 auf ein T. Se, während reines Se etwa 1000 T. CS_2 braucht, und nach MITSCHERLICH (*Ber. Berl. Akad.* 1855, 409) auch eine Lsg. von S in CS_2 nicht mehr Se aufzunehmen vermag, also reiner CS_2. Daraus, daß das Se in der Schmelze etwa zehnmal so leicht löslich ist, als in regulinischem Zustande, und daß die aus der Auflösung entstehenden Kristalle von den Formen der Elemente verschieden sind, schließt RATHKE, daß die Schmelze eine chemische Verb. von S und Se enthält. Da die chemische Zus. der Prodd. nicht konstant ist, sondern der Gehalt an Se zwischen 40 und 66 % schwankt, so nimmt RATHKE an, daß sie aus mehreren isomorphen Schwefelselenen bestehen, die zusammenkristallisieren, und zwar vermutet er als am meisten wahrscheinlich die Körper SeS_2 und Se_2S. In den Kristallen, die mehr S enthalten, als der ersten Formel entspricht, sollen Moleküle von der Formel S_3 vorhanden sein, die mit den beiden genannten Körpern ebenfalls isomorph sind. — Folgerichtig müßte man als viertes Glied der Gruppe auch noch Se_3 annehmen. Diese Erklärung stimmt mit der von FOCK (*Einleitung in die chem. Kristallographie, Leipzig* 1888, 88) über das Wesen aller Mischkristalle aufgestellten Hypothese überein, daß nämlich Mischkristalle nicht durch einfache Aneinanderlagerung der verschiedenartigen Moleküle entstehen, sondern daß schon innerhalb der Flüssigkeitsmoleküle, die FOCK der Einfachheit halber mit den Kristallmolekülen identifiziert, die Vereinigung der den Mischkristall bildenden Körper stattgefunden hat. In dieser Hinsicht ist die RATHKE'sche Auffassung der Schwefelselene identisch mit derjenigen von BETTENDORF u. VOM RATH, nach denen auch das reine Se und der reine S, außer in den bereits an ihnen bekannten Formen, gleichfalls in den Kristallen der Schwefelselen-Verbb. erscheinen können (vgl. Kristallographie der Schwefelselene, S. 794): Die von BETTENDORF u. VOM RATH angenommenen, noch unbekannten Formen des S und Se wären dann nach RATHKE Polymere von der Formel S_3 und Se_3. MUTHMANN (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 357).

Im Gegensatz zu RATHKE's Auffassung der Schwefelselenkristalle als chemische Verbb. betrachtet MUTHMANN dieselben als Mischkristalle. Die nach der Methode von BETTENDORF u. VOM RATH erhaltenen Lsgg. der Schwefelselene in CS_2 sind in bezug auf Se übersättigt, da dieselben, ohne daß Verdunstung oder Temperaturerniedrigung eintritt, allmählich Kristalle absetzen, die neben wenig S einen hohen Gehalt an Se aufweisen (vgl. die von BETTENDORF u. VOM RATH erhaltenen Kristalle mit 81.64 % Se unter a) S. 788). — Für gewöhnlich erhält man diese Kristalle in Gestalt von sehr dünnen, nicht meßbaren, sehr tief, fast kirschrot gefärbten Blättchen (mit bis zu 95 % Se-Gehalt); schöner bekommt man sie, wenn man nicht zu selenreiche Lsgg. verwendet, weil die Ausscheidung dann sehr langsam erfolgt. Am zweckmäßigsten wird eine Lsg. in CS_2, die auf fünf Gewichtsteile Se vier Gewichtsteile S enthält, drei Wochen lang in einem fest verschlossenen ERLENMEYER'schen Kolben an einem vor Erschütterungen geschützten Orte bei einer konstanten Temp. von 10 bis 12° stehen gelassen. Auf diese Weise erhielt MUTHMANN Täfelchen von 2.5 mm Durchmesser und 0.5 mm Dicke mit 68.5 % Se und 31.5 % S; dieselben erscheinen unter dem Mikroskop in der Farbe vollkommen homogen. MUTHMANN.

RINGER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 183; *C.-B.* **1902**, 2, 979) hat durch

Zusammenschmelzen von S und Se kristallinische Mischungen erhalten: Geschmolzenes Se und fl. S sind in jedem Verhältnis mischbar. Sobald der Selengehalt ca. 10 Atomproz. übersteigt, ist die geschmolzene Masse schwer zur Kristallisation zu bringen. Auch bei ziemlich langsamer Abkühlung erstarrt die Mischung amorph, und besonders die selenreichen Mischungen können nur durch stundenlanges Erhitzen auf Tempp., die den Schmelzpunkten nahe liegen, völlig kristallinisch gemacht werden. Dem widerspricht RATHKE (*Ber.* **36**, (1903) 594; *C.-B.* **1903**, 1, 688) auf Grund früherer eigener Versuche (vgl. S. 792).

Näheres bei Kristallographie der Schwefelselene, S. 793; auch unter C) S. 792.

B. *Verbindungen, die durch Einwirkung von H_2S auf wässrige H_2SeO_3 oder H_2Se auf wässrige H_2SO_3, ferner von Selen auf Chlorschwefel entstehen.* 1. *Aus H_2S u. wässriger H_2SeO_3.* — a) *SeS_2 ?* — Einen Körper von dieser Zusammensetzung erhält man beim Zusammenbringen von wss. H_2SeO_3 mit H_2S als anfangs citrongelben, bald pomeranzengelben Nd., der lange suspendiert bleibt, sich bei Zusatz von HCl besser absetzt, beim Erhitzen der Fl. zu einer feuerroten Masse zusammenballt und nach dem Trocknen rot erscheint. BERZELIUS. — Die rasch abfiltrierten, zuerst entstehenden citronengelben Massen entsprechen genau der Zus. SeS_2 (ber.: 55.42 % Se, 44.58 % S; gef.: 55.55 und 55.61 % Se). Auf dem Filter färben sie sich, anfangs noch gelb, nach kurzer Zeit rot (vgl. unter C) S. 792). — Bei weiterem Einleiten von H_2S in die Lsg. von H_2SeO_3 tritt immer wieder die anfangs citronengelbe, allmählich rot werdende Fällung ein. Die Analyse der zuletzt erzielten Gesamtfällung ergab statt 55.48 % Se 55.21 %. Zersetzt man dagegen H_2SeO_3, die mit viel HNO_3 gemengt ist, durch H_2S, so scheidet sich neben SeS_2 freier S aus, so daß bei der Analyse verschiedene Resultate, einmal z. B. nur 39 % Se gefunden wurden. VON GERRICHTEN (*Ber.* 7, (1874) 26). — Durch Lösen des Nd. in CS_2 und Verdunstenlassen der rotgelben Fl. erhielt RATHKE (*Ann.* **152**, (1869) 188) Kristalle mit 63.86 % Se und 35.50 % S (vgl. unter C, S. 792) oben). — Nach DIVERS u. SHIMIDZU (*Ber.* **18**, (1885) 1212) geben H_2S und H_2SeO_3 und auch H_2Se und H_2SO_3 in der Kälte einen Nd. von S und Se, der im ersten Falle aus zwei Atomen S auf ein Atom Se, im letzten Falle aus einem Atom S auf zwei Atome Se (vgl. unter 2) S. 791), in beiden Fällen zum großen Teil nicht verbunden, besteht. In heißen Lsgg. reagieren H_2S und H_2SeO_3 unter B. von H_2SO_4 und Se (vgl. S. 763). — H_2Se im Ueberschuß bildet mit H_2SO_3 einen Nd. von reinem Se, da H_2Se und S mit einander H_2S und Se geben. DIVERS u. SHIMIDZU.

Leitet man H_2S in eine stark mit KOH übersättigte Lsg. von H_2SeO_3, so erhält man keine Fällung, sondern allmählich eine rotbraune Färbung, die dann sämtliches Se als solches nach und nach fallen läßt. H_2SeO_3 wird demnach vollständig reduziert durch H_2S; es bildet sich Schwefelselen, daß sofort durch das vorhandene freie Alkali zersetzt wird, indem sich Alkalipolysulfid bildet und freies Se sich ausscheidet. Nur oben im Gefäße an den Berührungsstellen mit der Luft bildet sich anfangs eine rote Ausscheidung, die sich jedoch beim Schütteln leicht wieder löst. — Leitet man dagegen nicht soviel H_2S ein, als zur vollständigen Reduktion der H_2SeO_3 nötig ist, und zersetzt dann die rotbraun gefärbte Lsg. mit verd. H_2SO_4 vollständig, so erhält man eine starke Ausscheidung von jedenfalls ungebundenem Se + 2S. Sie enthielt 54.10 % Se. Die nunmehr mit H_2SO_4 gemengte Lsg. von K_2SeO_3 gibt mit H_2S wieder eine Fällung, deren Zus. der Formel SeS_2 entspricht (gef.: 55.70 und 56.10 % Se). — Setzt man zu H_2SeO_3 etwas $(NH_4)_2S$, so entsteht sofort ein rotbrauner Nd. von der Formel SeS_2 (gef.: 55.91 % Se); ll. im Ueberschuß des Fällungsmittels, jedenfalls eine vollständig zersetzte Verb. VON GERRICHTEN.

Kolloidales SeS_2 vgl. unter C, unten. — Ueber die Frage, ob SeS_2 eine chem. Verb. oder eine Mischung der Bestandteile ist, vgl. unter C, unten.

b) *SeS?* — Beim Sättigen einer sehr verd. Lsg. von H_2SeO_3 bei 0 bis 5° mit H_2S, der erst eine mit Eis gefüllte Flasche passierte, scheidet sich ein citronengelbes Pulver aus, das, gut gewaschen und im Vakuum getrocknet, nach dem Befeuchten mit CS_2 allmählich in glänzende, durchsichtige Kristallblättchen von der Zus. SeS übergeht. — Bildet sich nach: $SeO_2 + 2H_2S = 2H_2O + SeS + S$; die überstehende Fl. enthält weder Se noch $H_2S_5O_6$. — Wenn man die Lsg. von H_2SeO_3 erst mit K_2CO_3 neutralisiert und dann bei 0 bis 5° mit H_2S sättigt, so erhält man statt eines gelben ein rotbraunes Pulver, das nach dem Waschen und Befeuchten mit CS_2 viel rascher kristallisiert. — Die so erhaltenen Kristallblättchen unterscheiden sich von den vorher beschriebenen durch ihre rotbraune Farbe, ferner durch etwas geringeren Gehalt an S (vgl. Analyse S. 797). Dieselben stellen nicht ganz reines SeS dar, denn durch Behandeln des ursprünglichen rotbraunen Nd. mit absolutem A. sondert sich S in Kristallen ab und läßt sich durch Lösungsmittel ausziehen. Ditte (*Compt. rend.* **73**, (1871) 625 und 660; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 289; *J. B.* **1871**, 221). — Kolloidales SeS vgl. unten. — Ueber die Frage, ob SeS eine chemische Verb. oder eine Mischung der Elemente darstellt, vgl. unter C) S. 792.

c) *Kolloidale Schwefelselene.* — Das Hydrosol von SeS_2 wird erhalten durch Einleiten von H_2S in neutrale, wss. Lsg. von H_2SeO_3 als gelbe, grün fluoreszierende Fl. Läßt sich ohne Zers. filtrieren und koaguliert auf Zusatz von Elektrolyten nur sehr langsam. Gutbier (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 292; *C.-B.* **1902**, 2, 1296). — Durch Einw. von H_2S auf H_2SeO_3 in rein wss. Lsg. entsteht das Hydrosol des gelben SeS. Das fl. Hydrosol fluoresziert im verd. Zustande wie Petroleum, bei größerer Konz. hat es im durchfallenden Lichte rote Farbe. Ist ohne Dialyse fast ebenso beständig wie nach einer solchen. Dialysiert wird es durch Elektrolyte nicht zerstört. Geht durch Aufkochen in Ggw. von HCl in rotes Gel über, ebenso durch Belichtung (ultraviolette Strahlen) und durch Druck. — Das durch Eindunsten entstandene Pulver ist in W. wieder l.; CS_2 löst daraus beim Schütteln den Schwefel. Gutbier u. Lohmann (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 325; **43**, (1905) 384; *C.-B.* **1905**, 1, 206).

2. *Aus H_2Se und wässriger H_2SO_3; SeS?* — Leitet man H_2Se (mit viel H gemengt) durch konz. wss. H_2SO_3, so entsteht ein Nd. von der Zus. 2Se + S, welcher vorwiegend Se_2S enthält, daneben aber auch SeS_2 und freies Selen. Verwandelt man letzteres durch langes Kochen mit W. und Trocknen bei 100° in die schwarze unlösliche Modifikation, so erhält man durch Behandeln mit CS_2 eine Lsg., die bei fraktionierter Kristallisation Kristalle mit immer geringerem Selengehalt gibt. Die erste Fraktion, a, kleine, nicht meßbare, dunkelrubinrote Kristalle, enthielt 80.93 bis 82.17 % Se und 18.60 % S (ber. für $Se_2S = 83.25$ % Se und 16.75 % S), die dritte Abteilung hatte fast die Zus. der aus H_2S und wss. H_2SeO_3 erhaltenen Kristalle (vgl. unter C) S. 792, oben). Rathke (*Ann.* **152**, (1869) 188; *Z. Chem.* **12**, 720). — Vgl. auch Divers u. Shimidzu (unter B, 1) S. 790).

3. *Aus Chlorschwefel und Selen.* — Zersetzt man Chlorschwefel mit überschüssigem Se, so bleibt bei der Destillation Schwefelselen zurück, welches aus CS_2 in roten Prismen kristallisiert. Rathke.

C. *Ueber die Frage, ob die Schwefelselene chemische Verbindungen oder Mischungen der Bestandteile darstellen.* — Bezüglich der durch Zusammenschmelzen von S und Se erhaltenen Prodd. vgl. hauptsächlich unter A) S. 788 u. 789; ferner auch unten. — Während Berzelius den aus wss. H_2SeO_3 durch H_2S gefällten Nd. als „*seleniges Sulfid*" SeS_2 betrachtet (vgl. S. 787), ist derselbe nach H. Rose (*Pogg.* **107**, (1859) 186; **113**, (1861) 472; *J. B.* **1859**, 187; **1861**, 827) ein Gemenge von S und Se; denn er löst sich nicht in

NH_3, auch fällt $(NH_4)_2S$ aus wss. H_2SeO_3 zuerst reines Selen, welches sich im Ueberschuß des Fällungsmittels löst. — Se löst sich in erwärmtem $(NH_4)_2S$ als solches. Schwefelselen löst sich leicht in der Kälte in $(NH_4)_2S$; aber beim Erhitzen scheidet sich schwarzes Se aus und die Fl. färbt sich durch S dunkelrotgelb. WOHLWILL (*Ann.* **114**, (1860) 169; *J. B.* **1860**, 88). — Trotz seiner Unlöslichkeit in NH_3 enthält der durch H_2S in H_2SO_3 erzeugte Nd. Se und S in chemischer Verbindung; denn er löst sich in bedeutender Menge in CS_2 zur rotgelben Fl., welche beim Verdunsten Kristalle mit 63.86 % Se und 35.50 % S gibt (vgl. unter B, 1) S. 790), was bei der sehr verschiedenen Löslichkeit von Se und S nicht möglich wäre, wenn er aus einem bloßen Gemenge beider Stoffe bestände. Er ist aber nicht reines SeS_2, sondern enthält auch Se_2S und wahrscheinlich freien S. Die Mutterlauge der Kristalle gab beim Verdunsten keine deutlichen Kristalle mehr. RATHKE. Vgl. RATHKE's spätere Mitteilungen, unten.

Aus dem Umstand, daß die durch Einleiten von H_2S in wss. H_2SeO_3 entstehende citronengelbe Fällung (vgl. unter B, 1) S. 790) sich auf dem Filter an der Luft in kurzer Zeit rot färbt, schließt VON GERICHTEN (*Ber.* 7, (1874) 26), daß die anfangs jedenfalls vorliegende chemische Verb. sich ganz analog der H_2SeO_3 an der Luft rasch zersetzt und durch Ausscheidung von Se rot gefärbt wird. Das rote Prod. ist aber nicht deshalb keine chemische Verb., weil es sich nicht in NH_3 löst (ROSE, vgl. oben); es ist deswegen darin unl., weil sich die rein gelbe Fällung in NH_3 rasch unter Freiwerden von Se zersetzt; kocht man sie weiter mit NH_3, so tritt eine fast völlige Schwärzung des Nd. ein. — Kocht man einen der durch H_2S in H_2SeO_3 erzeugten Ndd. mit KOH, so löst sich zuerst sämtlicher S, zuletzt sämtliches Se, das beim Stehen der Lsg. in schwarzen, u. Mk. deutlich kristallinischen Massen ausfällt. Grade dies letztere Verhalten gibt den direkten Beweis, daß die Verb. SeS_2 eine schon durch Alkali sehr leicht zersetzbare ist, und wenn RATHKE den Beweis einer chem. Bindung durch die Löslichkeitsverhältnisse des Nd. in CS_2 liefert und auf diese Weise zu dem Resultate kommt, daß er größtenteils zwar aus SeS_2, aber mit Beimengung von SSe_2 und freiem S bestehe (vgl. oben), so ist dagegen anzuführen, daß die aus H_2SeO_3 erzeugte Verb. bei gewöhnlicher Temp. wohl wahrscheinlich wenig zersetzt und die angenommene Beimengung $SSe_2 + S$ wohl eher auf freien S und freies Se zurückzuführen ist, besonders da es nicht wahrscheinlich ist, daß hier die Löslichkeit in CS_2 entscheiden kann. Daß aber RATHKE bei der allmählichen Kristallisation, sowohl der Lsgg. von SSe_2 als auch von SeS_2 in CS_2, zuerst selenreichere und allmählich immer selenärmere Kristalle bekam (vgl. unten), wie auch bei dem Prod., das durch Zusammenschmelzen von 1Se und 2S erhalten wurde, und daß er ferner imstande war, durch Erhitzen der Fällung SSe_2 fast den größten Teil des vorhandenen Se in die in CS_2 unl. Modifikation überzuführen, ist ein direkter Beweis für das Nichtvorhandensein einer vollständigen chem. Bindung in beiden Prodd. — Daß eine Verb. SSe_2 keinen Bestand haben kann, folgert VON GERICHTEN schon rein theoretisch aus den sehr verschiedenen Intensitäten der einzelnen Affinitäten eines Schwefelatoms von denen eines Selenatoms beim Vergleich mit ein und derselben Molekülart. VON GERICHTEN.

DIVERS u. SHIMIDZU (*Ber.* 18, (1885) 1217) halten für die einzige Verb. von S und Se den von DITTE beschriebenen, sehr unbeständigen Körper SeS (Vgl. B, 1, b) S. 791); alle auf nassem Wege erhaltenen sog. Schwefelselene haben keine anderen Eigenschaften als Gemenge von SeS mit S bzw. Se. — Bestritten von RATHKE (*Ber.* 18, (1885) 1534), welcher annimmt, daß die auf nassem Wege bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temp. oder auch durch Zusammenschmelzen von S und Se erhaltenen Prodd. verschiedene Verbindungen von S und Se enthalten: Während der Formel SeS 71.17 % Se entsprechen, enthalten die durch Auflösen der auf nassem Wege dargestellten Schwefelselene in CS_2 und fraktionierte Kristallisation erhaltenen, zunächst schwer löslichen selenreichen, sodann immer leichter löslichen und selenärmeren Kristalle 82.2 bis 63.9 % Se. Der bedeutend höhere Selengehalt der ersten Fraktionen (der sogar bis 90 % ansteigen kann) kann nicht durch Beimischung von freiem Se erklärt werden, aus folgenden Gründen: 1. Durch vorgängiges Erhitzen auf 100° war Sorge getragen, solches Se, das in unverbundenem Zustande vorhanden war, in die unl. Modifikation überzuführen. 2. Die Löslichkeit des freien Se in CS_2 ist viel zu gering, um so bedeutende Mengen davon in die Lsg. zu führen, wie sie zur Erklärung der gefundenen Ueberschüsse (über SeS) angenommen werden müßten. Dieselben können nur in Gestalt eines selen-

reichen, dabei aber im Vergleich zum Se selbst noch reichlich lösl. Schwefelselens vorhanden sein. — Aus diesen Beobachtungen zog RATHKE früher (*Pogg.* **141**, (1870) 590) folgende Schlußfolgerungen: Die Kristalle sind isomorphe Mischungen zweier Verbb. von analoger Konstitution (Se_2S und SeS_2 oder Se_3S und SeS_3), in die vielleicht noch etwas der freien Elemente eingehen kann, indem diese sich der ihnen im unverbundenen Zustande nicht zukommenden Kristallform anbequemen. Beim Umkristallisieren kombinieren sich diese Komponenten dann je nach ihrer Löslichkeit in anderer Weise, ohne selbst eine chemische Veränderung zu erleiden. — Wenn Gemische nur zweier Verbb. von extrem verschiedenem Selengehalt vorliegen, so müßten sich diese bei ihrer enorm verschiedenen Löslichkeit unschwer trennen lassen, und sämtliche Fraktionen müßten sich durch Umkristallisieren wenigstens annähernd in diese Verbb. zerlegen lassen. Das ist aber nicht der Fall. Daher vergleicht RATHKE später (*Ber.* **18**, (1885) 1534) die Schwefelselene mit dem schwer zerlegbaren Gemisch einer ganzen Reihe (etwa von homologen) Kohlenwasserstoffen und nimmt an, daß S und Se als Elemente, die einander sehr ähnlich sind und eben deshalb nur ein schwaches Vereinigungsstreben zueinander haben, sich in vielen, vielleicht sogar (innerhalb gewisser Grenzen) in allen Verhältnissen miteinander verbinden können. Es mag etwa Se_4S als die obere und SeS_3 oder vielleicht SeS_4 als die untere Grenze betrachtet werden. — Vgl. VON GERICHTEN, oben.

Nach GUTBIER u. LOHMANN (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 384; *C.-B.* **1905**, 1, 714) wird durch H_2S aus wss. H_2SeO_3 bei gewöhnlicher Temp. stets ein Prod. gefällt, das der Zus. SeS_2 entspricht und durch Erhitzen rot wird, bei 100° ein Se-, bei 0 bis 5° ein S-reicheres. Es entstehen keine chemischen Verbb.; H_2S wirkt nur reduzierend.

Ansichten von BETTENDORFF u. VOM RATH, von MUTHMANN und von RINGER vgl. unter A) S. 788 u. 789.

D. *Kristallographie der sog. Schwefelselene; Mischkristalle von S und Se.* — Frühere Angaben von RATHKE (*Ann.* **152**, (1869) 188): Sämtliche aus H_2SeO_3 und aus H_2SO_3 erhaltenen Kristalle sind isomorphe Mischungen aus SSe_2 und S_2Se (vgl. oben). Ihre Kristallform ist weder die des S, noch die des Se. Die aus dem Selenigsäureniederschlag dargestellten, sehr kleinen, orangeroten Kristalle mit etwas gekrümmten Flächen sind rhombisch. {111} = *119°48' (makrod.) und 123°54' (brachyd.). Habitus tafelartig, gebildet aus {120} und vorwaltendem {100}; an den Enden herrscht {102} vor, und daneben die Pyramide {111}, zwischen dem Brachyprisma und Makrodoma eine Zone bildend. — {120} : {120} = *124°8'; {102} : {102} = *141°10'; {100} : {120} = 117°56'; {100} : {111} = *120°6'; {100} : {102} = *109°25. — Die Kristalle lösen sich leicht in CS_2 und vollständig und ohne Abscheidung von S in wss. KCN. — Kristalle mit um 9 % größerem Selengehalt, aus dem Nd. von H_2Se und H_2SO_3 erhalten, besaßen dieselben Prismenwinkel. RATHKE. — In seinen späteren Veröffentlichungen stimmt RATHKE der von BETTENDORFF u. VOM RATH gefundenen, von MUTHMANN bestätigten (vgl. unten) Zugehörigkeit der Kristalle zum monoklinen System bei.

Nach BETTENDORFF u. VOM RATH (*Pogg.* **139**, (1870) 335): Die durch Zusammenschmelzen verschiedener S-Se-Mischungen und fraktionierte Kristallisation aus CS_2 dargestellten (vgl. A) S. 788) Kristalle der Schwefelselen-Verbb. gehören (mit Ausnahme der nach A, c, 3), auf S. 788 erhaltenen rhombischen Oktaeder; vgl. unten) dem *monoklinen* System an und besitzen sämtlich (vgl. dagegen MUTHMANN, S. 794) die gleiche Form, indem etwaige Verschiedenheiten in ihren Winkeln geringer sind als die Differenzen der Winkel an Kristallen ein- und derselben Darstellung. Sie bilden Kombinationen eines vertikalen Prismas nebst der Längsfläche, einer vorderen und einer hinteren Hemipyramide, sowie eines klinodiagonalen Prismas. Das allgemeine Ansehen der Kristalle erinnert, wenn beide Hemipyramiden im Gleichgewicht stehen, an das rhombische System (vgl. RATHKE's frühere Angaben, oben). — a : b : c = 1.0546 : 1 : 0.7146; $\beta = 91°43'35''$. — Beobachtete Formen: m{210}, b{010}, o{111}, e{$\bar{1}$11}, i{012}. Am monoklinen Oktaeder neigt sich die Kante o : o' zur Vertikalen = 54°42'; e : e' zur Vertikalen = 57°4'; o : e zur Vertikalen = 54°27'.

	Berechnet.	Gemessen.
b : m = {010} : {210} =	117°49′	117°45′
b : o = {010} : {111} =	120°15′	120°18′
b : e = {010} : {$\bar{1}$11} =	120°57¼′	—
b : i = {010} : {012} =	109°38½′	109°34′
i : i′ = {012} : {01$\bar{2}$} =	140°43′	140°58′
i : o = {012} : {111} =	147°54½′	147°48′
e : e′ = {$\bar{1}$11} : {$\bar{1}$1$\bar{1}$} =	118° 5½′	118°36′
e : o = {$\bar{1}$11} : {111} =	122°16′	—
e : i = {$\bar{1}$11} : {012} =	146°51′	147°25′
e : m = {$\bar{1}$11} : {210} =	130°43⅓′	130°40′

Die Kristalle sind, wenn einfach, meist zu Prismen bzw. Nadeln ausgedehnt. Die Längsfläche b bildet bald nur eine schmale Abstumpfung der scharfen Kante m : m′, bald steht sie mit den Flächen m : m′ ungefähr im Gleichgewicht, selten herrscht sie vor. In der Endigung dominiert meist die vordere Hemipyramide o o′, zuweilen ohne andere Flächen. Weniger ausgedehnt tritt meist das klinodiagonale Prisma ii′ hinzu, seltener die hintere Hemipyramide e e′. Nur sehr selten wurden o o′ und e e′ annähernd im Gleichgewichte ausgebildet beobachtet. — Zusammen mit diesen prismatischen Kristallen finden sich (in denselben Kristallisationsgefäßen erzeugt) auch einzelne tafelförmige Kristalle, deren abweichende Ausbildung durch die Zwillingsbildung bedingt wird. Zwillingsebene ist die Ebene {101}, welche die Kante o : o′ abstumpfen würde, als Kristallfläche aber nicht vorkommt. Die Zwillinge sind demnach gewissen Verwachsungen des Gipses vergleichbar. — Die Zuspitzungsflächen der Kristalle sind nur sehr klein, da der Querdurchmesser der nadelförmigen Prismen weniger als 1 mm beträgt.

Die nach c, 3) (S. 788) erhaltenen *rhombischen* Oktaeder, die annähernd der Formel SeS_5 entsprechen, besitzen die Form und die Winkel des rhombischen S. — Beobachtet: das Oktaeder p{111}, dessen makrodiagonale Endkanten = 84°58′, dessen brachydiagonale Endkanten = 106°38′, ferner s{113} und n{011}. Diese Kristalle erreichen eine Größe von drei bis vier mm. Je größer im Gemenge von Se und S die Menge des letzteren ist, um so mehr nimmt die Neigung zu, oktaedrische Formen zu bilden; und wenn die prozentische Menge des S nahe ⅔, die des Se nahe ⅓ beträgt, so bilden sich nur oktaedrische Kristalle. Die Form des in geringerer Menge die Mischung konstituierenden Se wird demnach hier durch die überwiegende des S bedingt.

Es verhalten sich demnach S und Se in den beschriebenen Kristallen vollkommen wie zwei isomorphe Elemente, indem sie ohne Formänderung in wechselnder Menge sich zu identischen Kristallen verbinden, etwa wie Hg und Ag in den Kristallen des Amalgams. Während aber Hg und Ag auch unverbunden in denselben Kristallen des regulären Systems bekannt sind, gleich denjenigen des Amalgams, sind die Formen des Se und des S sowohl voneinander, als auch von den monoklinen Kristallen ihrer Verbb. verschieden. — Daß aber Se unter gewissen Bedingungen auch in der einen Form des Schwefels kristallisieren kann, beweisen die annähernd der Formel SeS_5 entsprechenden rhombischen Oktaeder (vgl. oben). Bettendorff u. vom Rath. Vgl. auch unter A) S. 789.

Nach Muthmann (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 360): Während nach Bettendorff u. vom Rath mit Ausnahme der rhombischen Oktaeder sämtliche aus verschiedenen Schwefelselenmischungen erhaltenen Kristalle die gleiche Form haben, fand Muthmann, daß die aus (in bezug auf Se) übersättigten Schwefelselenlsgg. ohne Verdunstung und Temperaturerniedrigungen sich absetzenden monoklinen Kristalle mit hohem Selengehalt (vgl. unter A), S. 788 (a) und S. 789) eine andere Form besitzen als die durch Verdunstung entstandenen. Demnach unterscheidet Muthmann monokline Mischkristalle erster und zweiter Art.

a) Muthmann's *Mischkristalle erster Art.* — Erhalten aus Schwefelselenlsgg. ohne Verdunstung oder Temperaturerniedrigung; vgl. S. 789, unten. — Enthalten 68.5 % Se und 31.5 % S. — Korrespondieren in den Winkeln vollkommen mit der ersten Selenmodifikation (vgl. S. 726). — Kristallsystem: Monoklin. a : b : c = 1.5925 : 1 : 1.5567; β = 74°31′ (erste Selenmodifikation a : b : c = 1.63495 : 1 : 1.6095; β = 75°58′). — Beobachtete Formen;

c{001} vorherrschend, a{100} und n{210} ziemlich groß; o{111} kleiner und ω{$\bar{1}$11} selten und ganz klein. In bezug auf den Habitus haben diese Kristalle also mit denen des reinen Se die vorherrschenden beiden Querflächen gemeinsam; während bei diesen jedoch die beiden Hemipyramiden immer gleich groß entwickelt erscheinen und n zurücktritt, weisen die Mischkristalle die Flächen groß auf und zeigen außerdem fast ausnahmslos nur die negative Hemipyramide.

	Berechnet. Mischkristalle.	Reines Se.	Gemessen.
a : n = {100} : {210} =	—	38°25′	*37°30′
n : o = {210} : {111} =	—	29° 5′	*29° 4′
o : o = {111} : {1$\bar{1}$1} =	—	89°54′	*87°15′
a : o = {100} : {111} =	55° 5′	56°17′	55° 6′
a : c = {100} : {001} =	74°31′	75°58′	75° ca.
c : n = {001} : {210} =	77°47′	79° 3′	78° ca.
c : o = {001} : {111} =	54°33′	55°55′	54°28′
c : ω = {001} : {$\bar{1}$11} =	67°41′	67°25′	67°42′
o : ω = {111} : {$\bar{1}$11} =	57°20′	55°42′	57°17′
n : ω = {210} : {$\bar{1}$11} =	79° 1′	—	79°24′
n : ω = {$\bar{2}$10} : {$\bar{1}$11} =	39°41′	—	39°42′
ω : ω = {$\bar{1}$11} : {$\bar{1}\bar{1}$1} =	104° 5′	102°53′	—

Merklich pleochroitisch, gelborange und rotorange. — Die optische Achsenebene ist auf der Symmetrieebene senkrecht; durch {001} tritt die stumpfe Bisectrix aus; man sieht durch diese Fläche, selbst im SCHNEIDER'schen Apparate, keine Achsen. Die zweite Mittellinie verläuft durch den stumpfen Winkel der kristallographischen Achsen a und c; die optische Achsenebene bildet an diesem Präparate mit dem Orthopinakoid einen Winkel von ca. 15° bis 20°.

Aus der Tatsache, daß sich Mischkristalle von S und Se nach der ersten Selenmodifikation zu bilden vermögen, könnte man auf die Existenz einer Schwefelform schließen, die mit der ersten Selenmodifikation isomorph ist. Möglicherweise repräsentiert die vierte labile Schwefelmodifikation (vgl. d. Bd. S. 348) diese Form. MUTHMANN.

b) MUTHMANN's *Mischkristalle zweiter Art.* — Erhalten durch Verdunsten von Schwefelselenlsgg., wie nach A) S. 788; näher beschrieben von BETTENDORFF u. VOM RATH; vgl. S. 793. — Vorzügliche Exemplare erzielte MUTHMANN dadurch, daß er die Verdunstung möglichst verlangsamte; die CS_2-Lsg. wurde in einen langhalsigen Rundkolben gebracht, dessen Hals mit Watte verstopft war, und ruhig stehen gelassen; auf diese Weise nahm die Verdunstung von 100 ccm sechs Wochen in Anspruch. Die entstandenen Kristalle waren prachtvoll und ganz regelmäßig ausgebildet, bis zu 15 mm lang und 2.5 mm dick. Sie enthielten 48 % Se und 52 % S. — Diese Kristalle zeigen keine Uebereinstimmung mit einer der drei Selenmodifikationen, sind jedoch vollkommen isomorph mit MUTHMANN's dritter Schwefelmodifikation (vgl. d. Bd. S. 346). Dies beweisen nicht nur die auftretenden Formen, der Habitus und die Winkel, sondern auch die, soweit man sehen kann, genau grade Auslöschung auf der Symmetrieebene, welche sowohl diese Kristalle als auch die der dritten Schwefelmodifikation auffallenderweise zeigen, trotzdem sie monoklin kristallisieren. — Kristallsystem: monoklin. — a : b : c = 1.0614 : 1 : 0.70461; β = 88°42′ (dritte Schwefelmodifikation a : b : c = 1.06094; 1 : 0.70944; β = 88°13′). — Beobachtete Formen: b{010}, m{210}, o{111}, ω{$\bar{1}$11}, q{012}, also dieselben, die bei den Kristallen der entsprechenden Schwefelmodifikation auftreten (vgl. d. Bd. S. 348). Das Prisma ist immer stärker entwickelt als bei diesen; im übrigen gleichen sich die Prodd. auch in bezug auf den Habitus vollständig.

	Misch-kristalle.	Dritte Schwefel-modifikation.	Gemessen. MUTHMANN.	VOM RATH.
b : m = {010} : {210} =	—	62° 4′	*62° 3′	62°15′
b : o = {010} : {111} =	—	59°50½′	59°51′	59°42′
m : o = {210} : {111} =	—	47°40′	*48° 6′	47°25′
o : q = {111} : {012} =	31°51′	31°50′	31°53′	32°12′
q : m = {012} : {$\bar{2}$10} =	100° 6′	100°31′	99°54′	—
m : ω = {$\bar{2}$10} : {$\bar{1}$11} =	49°31′	49°36′	49°30′	49°20′
ω : q = {$\bar{1}$11} : {012} =	32°37′	32°54′	32°35′	32°35′
q : m = {012} : {2$\bar{1}$0} =	97°55′	97°30′	97°48′	—
m : o = {2$\bar{1}$0} : {111} =	78°38′	—	78°38′	—

	Misch-kristalle.	Dritte Schwefel-modifikation.	Gemessen. MUTHMANN	vom RATH.
m : ω = {210} : {ī11} =	99°51′	99°31′	99°54′	—
o : ω = {111} : {ī11} =	58°58′	57°12′	56°52′	—
o : ω = {111} : {īī1} =	88° 8′	—	87°48′	—
b : ω = {010} : {ī11} =	59°20′	59° 7′	59°23′	59°18′
b : q = {010} : {012} =	70°36′	70°28$^1/_2$′	70°41′	70°26′
q : o = {0ī2} : {111} =	59° 5′	—	58°57′	—
q : ω = {0ī2} : {ī11} =	59°47′	60°14′	59°35′	—

Die Achsenebene ist zur Symmetrieebene senkrecht; Doppelbrechung sehr stark; durch die Symmetrieebene tritt die stumpfe Bisectrix senkrecht aus. Auslöschungsrichtung fast genau parallel der Kante {010} : {210}, so daß man durch einen Schliff senkrecht zu den Prismenflächen beide Achsen sieht. — Scheinbarer Achsenwinkel in Glas für Na-Licht annähernd 85 bis 88°. — Auf der Symmetrieebene lebhafter Pleochroismus, rotgelb und tieforange. — Spaltbarkeit nicht beobachtet. — Kristalle mit geringerem Selengehalt zeigten dieselben Winkel. MUTHMANN.

Sowohl BETTENDORFF und VOM RATH als auch MUTHMANN beobachteten an diesen Mischkristallen (letzterer nur an den weniger gut ausgebildeten Kristallen mit geringem Selengehalt) oft Unregelmäßigkeiten, indem die zueinandergehörigen Prismenflächen niemals genau parallel waren und auch in der Ausbildung der Endflächen sich vielfach Störungen und Verzerrungen zeigten.

Ob eine den beschriebenen Kristallen und der dritten Schwefelmodifikation entsprechende Modifikation des Se existenzfähig ist, kann nicht entschieden werden. Ebensowenig konnte MUTHMANN eine rhombische Form des Se entdecken, die mit der ersten Schwefelmodifikation korrespondiert, trotzdem Mischkristalle nach dieser Form (mit 32.57% Selengehalt) von BETTENDORFF und VOM RATH erhalten worden sind (vgl. c, 3), S. 788 u. 794). MUTHMANN hat solche Mischkristalle mit bedeutend geringerem Selengehalt (höchstens 10%) erhalten. MUTHMANN.

Die von RINGER (*Z. anorg. Chem.* [2] **32**, (1902) 183; *C.-B.* **1902**, 2, 979) direkt aus den S-Se-Schmelzen erhaltenen kristallinischen Mischungen (vgl. S. 789) von S und Se bilden immer nur Mischkristalle; für eine chem. Verb. wurde keine Andeutung gefunden. — RINGER unterscheidet drei Reihen von Mischkristallen: a) Monokline Mischkristalle (vom monoklinen Schwefeltypus) mit 0 bis 27 Atomproz. Se; dieselben erleiden zwischen 75 und 95,5° Umwandlung in rhombische Mischkristalle. b) Monokline Mischkristalle (dritte Schwefelmodifikation?) mit ca. 50 bis 82 Atomproz. Se. c) Hexagonal rhomboedrische Mischkristalle (metallischer Selentypus) mit 87 bis 100 Atomproz. Se. Die Kristalle der ersten Reihe erleiden unterhalb gewisser Tempp. eine Umwandlung in rhombische Mischkristalle, ähnlich der Umwandlung des monoklinen S in die rhombische Modifikation. Diese Temp. liegt zwischen 95.5 und 75°. Die beiden anderen Reihen der Kristalle zeigen keine derartige Umwandlung. — Bei gewöhnlicher Temp. bestehen: a) rhombische Mischkristalle mit 0 bis 10 Atomproz. Se; b) Mischkristalle der zweiten Reihe mit 55 bis 75 Atomproz. Se; c) Mischkristalle der dritten Reihe mit 90 bis 100 Atomproz. Se. — Diese Grenzen sind sämtlich nur rohe Annäherungen. RINGER.

E. *Spezielle Eigenschaften der nach A) und B) erhaltenen Schwefelselene.*
1. *Durch Zusammenschmelzen der Elemente erhaltene Produkte.* — Der durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Se mit 3 Mol. S erhaltene Körper ist in geschmolzenem Zustande schwarz, viel weniger flüchtig als S, unverändert destillierbar. Kalt ist er vollkommen durchsichtig und von gelbroter Farbe. Bleibt einige Zeit wie der zähe S weich und elastisch, ist aber nicht wie der letztere klebrig. Nach dem vollständigen Erstarren ist er undurchsichtig und ziegelrot. — Vollkommen l. in überschüssiger KOH: wenn KOH nicht im Ueberschuß ist, bleibt ein Teil des Se ungelöst und KOH wird in K_2S_5 umgewandelt. BERZELIUS. — Ein Gemisch aus 100 T. Se auf 1 T. S ist etwas leichtflüssiger, röter und durchsichtiger als reines Se, wird bei stärkerem Erhitzen dickflüssig, schwarz und undurchsichtig, nach einiger Abkühlung wieder dünnflüssiger, dunkelrot und durchscheinend. — 100 T. S werden durch 1 T. Se schmutzig pomeranzengelb. BERZELIUS. — Ueber die von BETTENDORFF und VOM RATH erhaltenen Prodd. vgl. unter A) S. 788.

Schmelzpunkte der Mischkristalle nach MUTHMANN: Ein Kristall nach der dritten Schwefelmodifikation (vgl. S. 795) mit etwa 40% Selengehalt

fing bei 118° an, weich zu werden, und war bei 126° zu einem dunkelroten Tropfen zusammengeschmolzen. Bei den Kristallen mit 48% Se fing das Schmelzen bei 119° an, doch mußte hier bis 135° erhitzt werden, bis alles verflüssigt war. — Die Kristalle nach der ersten Selenmodifikation (vgl. S. 794) mit $68^1/_2$% Selengehalt fingen bei 110° an, matt zu werden, und bedeckten sich mit zweigartigen Effloreszenzen von metallischem Se; bei 125° erschienen zwischen diesen Effloreszenzen dunkelrote Tropfen einer geschmolzenen Mischung von S und Se, und bei 136° endlich schmolz die Masse zusammen. Nach dem Erkalten war dieselbe gänzlich amorph, weich und zähe und ließ sich leicht mit dem Messer schneiden. — Eine Veränderung der Kristalle bei gewöhnlicher Temp. konnte MUTHMANN nicht beobachten; vielmehr haben sämtliche Kristalle zwei Jahre hindurch Farbe, Glanz und Durchsichtigkeit vollkommen beibehalten. Die von BETTENDORFF u. VOM RATH an den prismatischen Schwefelselenen beobachtete Umwandlung (vgl. S. 788, unten) hat ihren Grund wahrscheinlich in nicht völliger Reinheit des verwendeten Materiales. MUTHMANN (*Z. Kryst.* 17, (1890) 365).

2. *Der aus wss.* H_2SeO_3 *und* H_2S *erhaltene Körper von der Zus. Se + 2 S.* — Derselbe wird bei 100° weich und schmilzt einige Grade über 100°, bei noch höherer Temp. kocht er und geht als eine nach dem Erstarren durchsichtige, pomeranzengelbe, dem Operment ähnliche Substanz über. Beim Verbrennen an der Luft erzeugt er zuerst hauptsächlich SO_2, dann SeO (? vgl. dieses, S. 757); bei unvollkommenem Luftzutritt verdampft zugleich unverbranntes Se. — HNO_3 zersetzt nur schwierig, Königswasser leicht; es hinterbleibt dabei rötlich gefleckter S, der einen Teil des Se hartnäckig zurückhält, bis er in der konz. sauren Fl. schmilzt und rein gelb erscheint. BERZELIUS. — Cl zersetzt in ein Gemenge von Chlorselen und von Chlorschwefel; der letztere verdampft beim Erhitzen leicht und hinterläßt reines Chlorselen. H. ROSE. — Selenschwefel, mit weniger K_2CO_3 geschmolzen, liefert eine Masse, bei deren Lsg. in W. Se zurückbleibt; bei mehr K_2CO_3 löst sie sich völlig. Weniger kalte KOH entzieht S und hinterläßt schwefelhaltendes Se; mehr KOH löst neben sämtlichem S etwas Se und hinterläßt reines Se. Wss. K_2S nimmt daraus unter B. von K_2S_5 S auf und scheidet Se ab; ebenso wirkt KSH, jedoch nur bei längerem Kochen. Ist die Fl. im Ueberschuß, so löst sie auch etwas Se; wirkt sie in kleiner Menge ein, so nimmt sie kein Se auf. BERZELIUS.

3. DITTE's *SeS* (vgl. S. 791). — Die Vereinigung von S und Se findet unter Volumvergrößerung und Wärmeabsorption statt. — $D.^0 = 3.056$; $D.^{52} = 3.035$. — Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 52° = 0.00014176. — Spez. Wärme = 0.1274. — Schmilzt beim Erhitzen; gibt erst Dämpfe von S, dann von S und Se ab. — Unl. in W. und Ae.; l. in CS_2, aus dem es durch Kristallisation nicht wieder zu erhalten ist. In Berührung mit absolutem A. schwärzt es sich ganz allmählich unter Zerfall in seine Bestandteile. — Durch Behandeln des reinen orangegelben SeS mit K_2S-Lsg. tritt Rotbraunfärbung ein; es werden durch die K_2S-Lsg. Spuren von S an der Oberfläche fortgenommen; zugleich wird die Angreifbarkeit des SeS durch A., CS_2, Benzin usw. erhöht. DITTE (*Compt. rend.* 73, (1871) 625 und 660; *J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 289; *J. B.* 1871, 221).

	DITTE.					Mittel.	DITTE.			Mittel.
S	28.72	28.50	28.66	29.06	28.50	28.68	28.49	28.00	28.20	28.23
Se	71.28	71.64	71.65	71.20	71.10	71.40	71.41	72.50	72.00	71.97
SeS	100.00	100.14	100.31	100.26	99.60	100.08	99.90	100.50	100.20	100.20

SELEN, SCHWEFEL UND SAUERSTOFF.

A. Selensulfoxyd. $SeSO_3$.

WEBER. *Pogg.* 156, (1875) 547; *J. B.* 1875, 158.
DIVERS u. SHIMOSE. *J. Chem. Soc.* 45, (1884) 194, 201; 49, (1886) 183; *Chem. N.* 49, (1886) 212; *Ber.* 17, (1884) 858 und 862; *J. B.* 1884, 351; 1886, 477.

I. *Aeltere Angaben über die Löslichkeit von Se in konz. H_2SO_4 und in SO_3; Geschichte.* — Selen löst sich bei wenig erhöhter Temp. schnell und in großer Menge in rauchender H_2SO_4. MAGNUS (*Pogg.* **10**, (1827) 491). Mit SO_3 verbindet sich Se nicht. FISCHER (*Pogg.* **12**, (1828) 153; **16**, (1829) 121). — Die klare, schön grüne Lsg. läßt bei Wasserzusatz das Se als rotes Pulver sogleich fallen. Es bleibt nur ungefähr $^1/_{50}$ des Se gelöst, wohl durch Luftzutritt zu SeO_2 oxydiert, durch H_2S als Selenschwefel fällbar. Beim Erwärmen der grünen Lsg. findet Oxydation des Se statt unter B. von SeO_2 und SO_2; aus der durch Kochen entfärbten Lsg. fällt W. nur sehr geringe Mengen Selen. MAGNUS (*Pogg.* **10**, (1827) 491; **14**, (1828) 328). Nach MAGNUS ist das Se als solches in Vitriolöl gelöst, nach FISCHER (*Pogg.* **12**, (1828) 153) im oxydierten Zustande, da bei der Auflösung SO_2 gebildet wird, das sich dann bei Wasserzusatz mit dem oxydierten Se wieder zu H_2SO_4 und Se umsetzt. Vgl. hierzu WEBER, S. 799 unter 5); ferner LITTMANN (*Verhalten des Se im Schwefelsäurebetriebe*, Nachtrag). — Mit SO_3 gesättigte H_2SO_4 löst das Se schon bei gewöhnlicher Temp.; englisches Vitriolöl bei einigem Kochen. Erstere Lsg. durch W. gefällt, gibt ein Filtrat, welches sich mit H_2S kaum trübt; letztere ein an H_2SeO_3 reiches. Beide Lsgg. sind dunkelgrün, werden beim Kochen gelb, dann rasch farblos, und geben jetzt keinen Nd. mehr mit W., aber einen pomeranzengelben mit H_2S, weil das Se in SeO_2 verwandelt ist. GMELIN. — Die anfangs tief dunkelgrüne Lsg. des Se in konz. H_2SO_4 wird auch in einem zugeschmolzenen Rohr nach längerer Zeit hellgelb, von der Farbe, welche die Auflösung von Se in CS_2 in dickerer Schicht zeigt; die Oxydation des Se schreitet indessen bei niedriger Temp. nicht fort. — Die Dämpfe von SO_3 führen das Se bei gewöhnlicher Temp. zunächst in eine breiige Masse über, die nach längerer Einw. in ein gelbes, körniges Pulver übergeht. Bei niedriger Temp. wird dabei nur sehr wenig SeO_2 gebildet; nach längerer Einw. entsteht eine Verb. von der Zus. $SeSO_3$. Bei höherer Temp. verläuft die Rk. schnell, aber es entsteht dann eine beträchtliche Menge SeO_2 und SO_2. Bei gelindem Erhitzen der Verb. $SeSO_3$ entweicht SO_3, und Se bleibt zurück. $SeSO_3$ ist in H_2SO_4 mit gelber Farbe l., beim Verd. mit W. wird Se abgeschieden, das sich in rauchender H_2SO_4 wieder mit dunkelgrüner Farbe löst. SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* **4**, (1871) 113). — Vgl. auch HILGER, d. Bd. S. 537 unter d). — Isoliert und näher beschrieben wurde die Verb. $SeSO_3$ von WEBER; später auch von DIVERS u. SHIMOSE. Vgl. unten.

II. *Darstellung.* — Analog wie S_2O_3 (vgl. d. Bd., S. 436): Fein gepulvertes Se erweicht in völlig reinem fl. SO_3 (vgl. d. Bd. S. 472 unter h) allmählich und verwandelt sich in eine tief dunkelgrün gefärbte, teerartige, dickflüssige Masse. Bei 15 bis 17° und geringen Mengen Se wird nur wenig SO_2 entwickelt. Das völlig ungefärbt gebliebene SO_3 kann von den niedersinkenden Tropfen von $SeSO_3$ abgegossen werden, wdurch $SeSO_3$ völlig rein erhalten wird. WEBER (*Pogg.* **156**, (1875) 547); DIVERS u. SHIMOSE (*J. Chem. Soc.* **45**, (1884) 194; *Chem. N.* **49**, (1884) 212; *Ber.* **17**, (1884) 862; *J. B.* **1884**, 351). — SO_3 bildet mit $SeCl_2$ eine unbeständige grüne Fl., aus der sich ein gelber, kristallinischer Körper (wahrscheinlich $SeSO_3$) ausscheidet. DIVERS u. SHIMOSE.

Weitere Bildungsweisen: Wird ziegelrotes, amorphes Se, wie es bei der Reduktion von H_2SeO_3 mit Glucose erhalten wird (vgl. S. 764), in offener Schale mit einem starken Ueberschusse von gewöhnlicher H_2SO_4 dem zerstreuten Lichte ausgesetzt, so färbt es sich smaragdgrün, ist nach etwa fünf Minuten aber braun geworden. Es hat sich langsam eine kleine Menge $SeSO_3$ gebildet; gleichzeitig wird sehr wenig braunes, in Aussehen und mehreren Eigenschaften von dem ursprünglichen Se verschiedenes Se niedergeschlagen. Zwei Rkk., die sehr langsam verlaufen, hatten einander entgegengewirkt: 1. $Se + H_2SO_4 = SeSO_3 + H_2O$; 2. $SeSO_3 + H_2O = Se + H_2SO_4$. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1906**, 504; *C.-B.* **1906**, 2, 1104). Vgl. Nachtrag.

Bildung von $SeSO_3$ beim Konzentrieren von Se-haltiger H_2SO_4 vgl. LITTMANN (*Verhalten des Se im Schwefelsäurebetriebe*, Nachtrag).

III. *Eigenschaften.* 1. *Aussehen.* — Die von WEBER erhaltenen dunkel-

grünen Tropfen erstarren bald zu einer schmutzig grünen Masse, die beim Zerdrücken (unter Abschluß von Feuchtigkeit!) ein gelbes Pulver gibt. Unter dem Mikroskop prismatische Kristalle. Weber. — Ueber die von DIVERS u. SHIMOSE (nicht ganz rein) erhaltene gelbe Modifikation von $SeSO_3$ vgl. unter 2), unten.

2. *Beständigkeit; Verhalten beim Erhitzen.* — Haltbarer als S_2O_3; wird selbst durch gelindes Erwärmen nicht zersetzt; exotherme Verb. — Kann nach dem Erstarren nicht wieder ohne Zers. geschmolzen werden. — Zersetzt sich beim Erwärmen in SO_2, SeO_2 und Schwefel. WEBER. — Das grüne $SeSO_3$ wandelt sich bei gewöhnlicher Temp. sehr langsam um, indem es farblos wird (vgl. auch SCHULTZ-SELLACK, unter I, S. 798). Es kann jedoch eine Zeit lang auf + 35° erwärmt werden, ohne daß eine Veränderung bemerkbar wird. In einem Falle zersetzte sich die Substanz unerklärlicherweise jedoch schon bei gewöhnlicher Sommertemp., ehe sogar noch der Ueberschuß an SO_3 entfernt war. — Die Zers. beginnt bei 40°, indem die grüne Farbe sich in eine braune verwandelt und wenig SO_2 entweicht; dies geschieht sogar bei 90° noch sehr langsam. Bei 120° und darüber tritt eine gleichmäßige SO_2-Entw. ein; die Farbe wird hellgelb und das Vol. verringert sich. Als sich schon bei gewöhnlicher Temp. große Mengen von SO_2 entwickelt hatten, entwich später, als die Masse bis zum Gelbwerden erhitzt wurde, nur noch wenig. Bei weiterem Erhitzen wird die Farbe erst orange, dann rot, schließlich dunkel wie Se. Es ist dann Se zusammen mit seinem gewöhnlichen Oxyde vorhanden (das dem Tellurmonoxyd entsprechende Selenmonoxyd, SeO, konnte nicht dargestellt werden). — Wen man langsam erhitzt und eine mäßige Temp. längere Zeit hält, so verwandelt sich $SeSO_3$ im Vakuum fast vollkommen in eine amorphe gelbe Masse. Bei schnellerem Erhitzen wird die Masse rot, ehe sie noch ganz gelb geworden ist und enthält dann bedeutend mehr Se als beim langsamen Erhitzen. Es bildet sich ein Gemisch von gelbem $SeSO_3$ mit Se und SeO_2, indem sich $SeSO_3$ beim Erhitzen zunächst in Se und SO_3 zersetzt und dieses auf noch unzersetztes $SeSO_3$ einwirkt, nach: $SeSO_3 + SO_3 = SeO_2 + 2SO_2$. — Es besteht also eine gelbe Modifikation von $SeSO_3$, die aber nicht rein erhalten werden konnte. Dieselbe verträgt eine Temp. von 120°, ihr SO_3 ist daher gebunden; sie enthält kein grünes $SeSO_3$, wodurch ihre Eigenschaften erklärt werden könnten, und ihre gelbe Farbe kann nicht von freiem Se herrühren (vgl. auch unter 3), unten). DIVERS u. SHIMOSE.

3. *Verhalten gegen Wasser.* — Zersetzt sich mit W. unter B. von H_2SO_4 neben etwas SO_2 und SeO_2 und Ausscheidung von Se. WEBER. — Die gelbe Masse zischt, wenn sie ins W. geworfen wird, ebenso wie das grüne $SeSO_3$. DIVERS u. SHIMOSE. Vgl. auch bei Konstitution, S. 800.

4. *Verhalten gegen NH_3.* — Heftige Rk. unter B. einer braunrot gefärbten Substanz. WEBER.

5. *Verhalten gegen SO_3, $H_2S_2O_7$ und H_2SO_4.* — Ist wie S_2O_3 (vgl. d. Bd. S. 437) in reinem SO_3 unl., wird von hydrathaltigem SO_3 gelöst und kann aus der intensiv grün gefärbten Lsg. nicht abgeschieden werden. Enthält das Lösungsmittel soviel SO_3, daß es beim Abkühlen kristallisiert, so werden die sich bildenden warzenförmigen Kristallgruppen durch $SeSO_3$ grün gefärbt. WEBER. — SO_3 oxydiert $SeSO_3$ nach: $SeSO_3 + SO_3 = SeO_2 + 2SO_2$ (vgl. unter 2), oben). DIVERS u. SHIMOSE. — In rauchender Schwefelsäure löst sich das gelbe Pulver mit grüner Farbe. Die Lsg. verhält sich wie eine Lsg. von Se in rauchender H_2SO_4 und kann wie diese, ohne die Farbe zu verändern, aufbewahrt werden; sie wird durch W. unter Abscheidung der größten Menge des gebundenen Se zersetzt (aus den Lsgg. werden von 100 T. gelösten Selens 94 bis 96 Teile beim Verd. mit W. wieder ausgeschieden);

beim Erhitzen entfärben sich die Lsgg. unter B. von SeO_2 und SO_2. Se bildet mit dem SO_3 der SO_3-haltigen H_2SO_4 $SeSO_3$, das sich mit grüner Farbe in der Säure auflöst; es ist also nicht freies Se, das die grüne Farbe hervorruft (vgl. unter I, S. 790). — Von englischer H_2SO_4 (erstes Hydrat) wird $SeSO_3$ ohne Zers. mit grüner Farbe gelöst. In H_2SO_4 (D. = 1.806; 88 % H_2SO_4) mit brauner Farbe löslich. Bei H_2SO_4 (D. = 1.761; ca. 83 % H_2SO_4) beginnt, namentlich beim Erwärmen, Zers. unter Ausscheidung von Selen. Weber.

6. *Verhalten gegen HCl.* — Die schwefelsaure Lsg. von $SeSO_3$ wird auf Zusatz von HCl wie ein Sulfit in zwei Phasen zerlegt: $Se_2(SO_3)_2 + 2HCl = H_2SO_3 + SeSO_3,SeCl_2$; diese noch nicht isolierte Verb. reagiert mit mehr HCl nach: $SeSO_3,SeCl_2 + HCl = Se_2Cl_2 + SO_2(OH)Cl$. Divers u. Shimose (*Chem. N.* **49**, (1884) 212; *Ber.* **17**, (1884) 862; *J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 583; *J. B.* **1886**, 477).

IV. *Konstitution.* — $\begin{matrix} O_2S \\ O \end{matrix} \!\!> Se = Se \!\!< \begin{matrix} SO_2 \\ O \end{matrix}$. Ist als Sulfit zu betrachten, denn: 1. Mit W. findet Hydrolyse statt, teilweise nach: $Se_2(SO_3)_2 + 2H_2O = (Se + SeO_2) + 2H_2SO_3$; teilweise nach: $Se_2(SO_3)_2 + 2H_2O = 2Se + 2H_2SO_4$. — 2. Kann bis zu einem gewissen Betrage durch Erhitzen im Vakuum zerlegt werden nach: $Se_2(SO_3)_2 = 2Se + (SO_3)_2$ (vgl. unter 2), S. 799.) — 3. Löst sich in rauchender H_2SO_4 ohne Zerfall (vgl. unter 5), S. 799). — 4. Vgl. Rk. mit HCl (unter 6), oben). Divers u. Shimose (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 583; *J. B.* **1886**, 477; *Ber.* **17**, (1884) 862).

	Ber.	Gef. Weber.
Se	49.68	49.03 Mittel von 5 Vers. (Max. 49.51, Min. 48.67)
S	20.12	19.71 „ „ 4 „ („ 20.06, „ 19.40)

	Divers u. Shimose.	
Se	49.69	49.99
SO_3	50.31	50.07
$SeSO_3$	100.00	100.06

Analyse der durch Erhitzen erhaltenen gelben Modifikation nach Divers u. Shimose:

	I.	II.	III.	IV.
$SeSO_3$	62.8	66.3	72.8	84.8
SeO_2	13.9	13.5	14.3	13.3
Se	23.3	20.3	12.9	2.0

II. war langsamer erhitzt als I, und III. wieder langsamer als II.; IV. ist diejenige Substanz, die sich schon bei gewöhnlicher Temp. zersetzte (vgl. unter 2), S. 799). — Je allmählicher erhitzt worden war, desto mehr $SeSO_3$ und desto weniger freies Se enthielten die Substanzen, während in allen Fällen SeO_2 so gut wie konstant war.

B. Selenigsäuresulfat. SeO_2,SO_3.

Weber. *Ber.* **19**, (1886) 3185.
Metzner. *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 231; *C.-B.* **1898**, 2, 959.

Trockenes SeO_2 verbindet sich leicht mit SO_3, wenn beide Körper in einer zugeschmolzenen Glasröhre gelinde erwärmt werden, zu SeO_2,SO_3. Weber. — SeO_2 löst sich bei 50° reichlich in mit SO_3 gesättigter H_2SO_4. Unterbricht man die Rk., bevor Sättigung mit SeO_2 erreicht ist, so kristallisiert beim Abkühlen unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit die Verb. SeO_2,SO_3, „*Selenigsäuresulfat*“, aus. Die Kristalle lassen sich zwischen zwei ganz trockenen porösen Scherben abpressen. Metzner.

Leicht schmelzbare Verb.; bildet beim Erstarren schöne Kristalle. Weber. — Besonders bei langsamer Kristallisation erhält man schöne, durchsichtige Nadeln. — Aeußerst zerfließlich; raucht nicht an der Luft. — Bildungswärme: + 4.3 Kal. Metzner.

		Weber.	
SeO_2	57.98	57.63	57.34
SO_3	42.02		
SeO_2,SO_3	100.00		

		Metzner.		
SeO_2	58.33	60.6	59.1	
SO_3	41.66	40.1	41.4	40.2
SeO_2,SO_3	99.99	100.7	100.5	

SELEN, SCHWEFEL, WASSERSTOFF UND SAUERSTOFF.

A. Selenoschwefelsäure. H_2SSeO_3.

CLOËZ. *Bull. soc. chim.* **11**, (1861) 112.
RATHKE u. ZSCHIESCHE. *J. prakt. Chem.* 92, (1864) 141; *J. B.* **1864**, 146; *Bull. soc. chim.* [2] **4**, (1865) 347.
RATHKE. *J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 1; *J. B.* **1865**, 144.

Selendithionige Säure; *Selenunterschweflige Säure.* — Nur in Verbindung mit Basen bekannt. — Von CLOEZ zuerst bemerkt.

Bildung. — 1. Entsteht durch Einw. von Se auf K_2SO_3 bei 150° in verschlossenem Gefäße. CLOËZ. — Beim Auflösen von Se in wss. K_2SO_3 entsteht neben wenig $K_2S_2SeO_6$ (vgl. Selentrithionsäure, unten), welches beim Verdunsten der Lsg. in der Kälte zuerst kristallisiert, K_2SSeO_3 und zugleich $K_2S_2O_3$. RATHKE (*J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 1; *J. B.* **1865**, 144). — 2. Bei Zusatz von H_2SO_3 zu wss. K_2Se. RATHKE. — Auch die Sulfite von Na, NH_4, Mg bilden in gleicher Weise Selenosulfate, die aber weit unbeständiger sind. Die Darstellung von $K_2Se_2O_3$ („*Kaliumselenoselenat*") gelang nicht. RATHKE. — Se löst sich reichlich in wss. Na_2SO_3, SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* **90**, (1853) 66; *J. B.* **1853**, 329), und in wss. $(NH_4)_2SO_3$, UELSMANN (*Ann.* **116**, (1860) 122; *J. B.* **1860**, 85). — 365 T. K_2SO_3 lösen 102 T. Se; 360 T. $MgSO_3$ lösen 116 T. Se; $BaSO_3$ wirkt nicht lösend. RATHKE u. ZSCHIESCHE (*J. prakt. Chem.* **92**, (1864) 141; *J. B.* **1864**, 146).

Eigenschaften. — Die Selenosulfate sind isomorph mit den Thiosulfaten. — Das Kaliumsalz bräunt sich beim Erhitzen und bildet Polysulfid. Durch W. wird es unter Selenausscheidung teilweise zersetzt; die Lsg. liefert beim Verdunsten Kristalle, die sich eben so verhalten; durch oft wiederholte Behandlung wird sämtliches Selenosulfat zersetzt, es bleibt nur $K_2S_2SeO_6$ (vgl. S. 802) in Lsg. — J fällt Se, das durch überschüssiges J oxydiert wird. — Säuren, auch H_2SO_3, fällen den ganzen Selengehalt in dichten Flocken. — $BaCl_2$ und Barytwasser fällen Se und $BaSO_3$; ebenso wirken Ca- und Manganosalze. — Neutrale Cadmiumsalze fällen weißes Cadmiumselentrithionat, das beim Kochen der Fl. zu CdSe und H_2SO_4 zersetzt wird. — $FeCl_3$ fällt Se und einen braunen, Fe_2O_3-haltigen Nd. — $Hg(CN)_2$ reagiert beim Kochen nach: $K_2SSeO_3 + Hg(CN)_2 + H_2O = HgSe + K_2SO_4 + 2HCN$. — Mit ammoniakalischer Silberlösung verläuft die Rk. nach: $K_2SSeO_3 + Ag_2O = Ag_2Se + K_2SO_4$. Neutrale Silberlösung bewirkt infolge des Auftretens freier Säure zugleich teilweise Selenabscheidung. RATHKE.

B. Selentrithionsäuren. $H_2S_2SeO_6$ und $H_2SSe_2O_6$.

RATHKE. *J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 8; **97**, (1866) 56; *J. B.* **1865**, 144.
SCHULZE. *J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 399; *Ber.* **18**, (1885) 655.

Nur in wss. Lsgg. bekannt.

Allgemeines. — Während bei Einw. von H_2SO_3 und H_2SeO_3 aufeinander in rein wss. Lsg. eine Selenausscheidung nur dann eintritt, wenn das molekulare Verhältnis $2H_2SO_3 : 1H_2SeO_3$ obwaltet (vgl. S. 763), wirken die beiden Säuren jedoch auch dann aufeinander ein, wenn bei der Vermischung ihrer Lsgg. von dem Molekularverhältnis 2 : 1 abgewichen wird; und zwar enthalten die scheinbar unveränderten Mischungen die beiden Säuren $H_2S_2SeO_6$ und $H_2SSe_2O_6$, von denen die erste bei Anwendung eines Ueberschusses an H_2SO_3, die zweite bei Ggw. von überschüssiger H_2SeO_3 entsteht. Daß die beiden Prodd. voneinander verschieden sind, geht schon daraus hervor, daß die Mischungen mit überschüssiger H_2SO_3 sich unzersetzt kochen lassen, während sich bei einem Ueberschuß von H_2SeO_3 in höherer Temp. Se ausscheidet. — Beide Säuren haben die gemeinsame Eigentümlichkeit, daß sie durch HCl unter Selenabscheidung zersetzt werden. Dadurch wird die von ROSE betonte Notwendigkeit der Anwesenheit von HCl

für den Eintritt der Selenfällung (vgl. S. 763) erklärt. SCHULZE. — Nach DIVERS u. SHIMIDZU (*Ber.* **18**, (1885) 1214) bildet sich beim Einleiten von H_2Se in wss. H_2SO_3, so daß keine H_2SO_3 unzersetzt bleibt, eine Selenthionsäure (welche, ist unbekannt).

I. $H_2S_2SeO_6$. A. *Bildung und Darstellung.* 1. *In Form von Salzen.* — Das *Kaliumsalz* entsteht: 1. Neben K_2SSeO_3 (vgl. S. 801) und $K_2S_2O_3$ beim Auflösen von Se in wss. K_2SO_3. — 2. Beim Verdunsten einer Lsg. von K_2SSeO_3 und $KHSO_3$. Auch beim Verdunsten neutraler oder alkalischer Lsg. entsteht es, da durch Einwirkung des CO_2 der Luft sich $KHSO_3$ bildet. — 3. Am reichlichsten, aber mit 6 bis 11 % K_2SO_4 verunreinigt, beim Lösen von Se in einer gemischten Lsg. von K_2SO_3 und wenig $KHSO_3$. Auch beim Lösen in $KHSO_3$ allein bei 60 bis 70°, aber, da es in der Wärme leicht zerfällt, nur in geringer Menge. — 4. Am reinsten durch Versetzen einer Lsg. von K_2SSeO_3 und überschüssigem K_2SO_3 mit konz. wss. H_2SeO_3. Die Fl. erwärmt sich und scheidet feine Nadeln aus, deren Menge beim Erkalten zunimmt; durch Waschen mit k. W. fast ganz rein zu erhalten. RATHKE.

Durch Neutralisieren der freien Säure mit Basen kristallisierende oder überhaupt nur feste Salze darzustellen, ist nicht möglich, da sich die mit KOH oder NH_3 neutralisierten Fll. auch beim Eindampfen bei gewöhnlicher Temp. vollständig zersetzen.

Eine von allen anderen Substanzen freie Lsg. des *Baryumsalzes* erhält man durch Neutralisation der Säure mittels $BaCO_3$. Das in frisch gefälltem Zustande verwendete, gut ausgewaschene $BaCO_3$ neutralisiert nämlich die Säure, ohne mehr als einen ganz geringen Anteil derselben zu zersetzen und entfernt gleichzeitig die bei der Reaktion entstandene H_2SO_4. Beim Filtrieren bleibt ein Gemenge von $BaSO_4$ und $BaCO_3$ zurück, das durch freies Se etwas rötlich gefärbt ist, und es entsteht eine schwach gelblich gefärbte, neutral reagierende Lsg., die nur das Baryumsalz der Säure enthält. SCHULZE.

2. *In freiem Zustande.* — Durch Einw. von überschüssiger wss. H_2SO_3 auf wss. H_2SeO_3 (vgl. oben), nach: $3SO_2 + SeO_2 + 2H_2O = H_2S_2SeO_6 + H_2SO_4$ (vgl. unter Formel und Konstitution, S. 803). Es ist nicht notwendig das freigebliebene SO_2 durch einen Strom von CO_2 zu entfernen; besser bedient man sich eines Luftstromes. SCHULZE.

B. *Eigenschaften.* 1. *Der freien Säure.* — Die nach A, 2) erhaltene wss. Lsg. von $H_2S_2SeO_6$ ist im Dunkeln beständig, erleidet aber am Lichte eine zwar langsame, aber stetig fortschreitende Zers. unter Ausfällung von unlöslichem Se und Entw. von SO_2. Beim Abdampfen, im Wasserbade scheidet sich an den Rändern und auf der Oberfläche der Fl. eisengraues Se ab, doch wird die Zers. erst mit dem Eintrocknen der letzten Tropfen vollständig. — Wenig HCl verändert die Lsg. nicht; beim Erhitzen oder auf Zusatz beträchtlicher Mengen tritt Zers. ein unter Ausfällung von Se und Entw. von SO_2, nach: $H_2S_2SeO_6 = H_2SO_4 + SO_2 + Se$ (vgl. unter Formel und Konstitution, S. 803). — H_2SO_4 bewirkt nur in heißem und nicht zu verd. Zustande Zersetzung. — Mit KOH läßt sich die Lsg. nicht ohne Zers. neutralisieren, noch weniger mit $Ba(OH)_2$; wohl aber mit NH_3. — Mit $BaCl_2$ wird $BaSO_4$ gefällt infolge der mit der B. der Säure verknüpften gleichzeitigen Entstehung von H_2SO_4 (vgl. Konstitution, S. 803).

2. *Der wässrigen Lösung ihrer Salze.* — Die klare wss. Lsg. von $K_2S_2SeO_6$ zersetzt sich beim Stehen teils zu Se und $K_2S_2O_6$, teils zu Se, K_2SO_4 und H_2SO_3; die letzte Zers. scheint vorwiegend bei Siedehitze und beim Verdampfen über konz. H_2SO_4 stattzufinden. — Säuren fällen die Lsg. in der Kälte nicht; bei Siedehitze scheiden sie Se und S ab. RATHKE. Diese Eigentümlichkeit stimmt mit den von SCHULZE an der freien Säure (vgl. 1) und am Baryumsalze

(vgl. unten) gemachten Beobachtungen und bedeutet, daß der charakteristische Zerfall der Selentrithionsäure lediglich die Folge der Einw. der HCl (oder anderer Stoffe) auf die freie Säure ist. SCHULZE. — SO_2 ist ohne Wirkung. — $BaCl_2$ fällt die Lsg. nicht. — Im übrigen sind die Rkk. dieselben wie die der Selenoschwefelsäure (vgl. S. 801). — Die Säure verhält sich der $H_2S_3O_6$ gleich, nur daß die Ndd., die sie gibt, außer S auch Se enthalten. RATHKE. — Durch ammoniakalische Silberlsg. tritt in demselben Sinne wie beim Ba-Salz (vgl. unten) Umsetzung ein, nach: $K_2S_2SeO_6 + Ag_2O,2NH_3 + H_2O = K_2SO_4 + Ag_2Se + (NH_4)_2SO_4$. SCHULZE.

Die nach A, 1) (vgl. S. 802) erhaltene Lsg. des *Baryumsalzes* zersetzt sich beim Kochen allmählich unter Abscheidung von $BaSO_4$, das durch gleichzeitig entstehendes Se gerötet ist. — Beim Eindampfen der Lsg. auf dem Wasserbade oder über H_2SO_4 erfolgt vollständige Zerlegung in $BaSO_4$, SO_2 und Se, nach: $BaS_2SeO_6 = BaSO_4 + SO_2 + Se$ (vgl. bei Formel und Konstitution, unten); der so erhaltene Rückstand ist frei von SeO_2. — Gegen HCl, KOH und Barytwasser verhält sich das Ba-Salz ebenso wie die freie Säure (vgl. B, 1) S. 802). — Bromwasser scheidet $BaSO_4$ ab; in dem zur Reduktion gebildeter H_2SeO_4 mit HCl erhitzten Filtrate erzeugt $BaCl_2$ einen zweiten Nd. von $BaSO_4$, während H_2SeO_3 in Lsg. bleibt (vgl. bei Formel und Konstitution, unten). — Ammoniakalische AgCl-Lsg. erzeugt einen bräunlichweißen Nd., der beim Erhitzen der Fl. schwarz wird und alsdann aus $BaSO_4$ und Ag_2Se besteht, während sich im Filtrate H_2SO_4, aber kein Se vorfindet, nach: $BaS_2SeO_6 + Ag_2O,2NH_3 + H_2O = BaSO_4 + Ag_2Se + (NH_4)_2SO_4$. SCHULZE.

C. *Formel und Konstitution.* — Eine mit $BaCl_2$ versetzte und dann filtrierte Lsg. von H_2SO_3 gibt bei Zusatz von etwas H_2SeO_3 einen Nd. von $BaSO_4$ (vgl. unter B, 1) S. 802). Der Versuch, aus der Menge dieses Nd., aus derjenigen der angewandten H_2SeO_3 und ferner aus der bei darauf folgender Zers. des Filtrates mit HCl frei werdenden H_2SO_3 die Konstitution der Säure zu ermitteln, schlug fehl (inkonstante Resultate). Doch es ergibt sich daraus, daß auf jedes Mol. H_2SeO_3 ein Mol. H_2SO_4 entsteht (für je 0.25 g H_2SeO_3 wurden erhalten: 0.6016 g und 0.5840 g $BaSO_4$, was einem Molekularverhältnis zwischen H_2SeO_3 und H_2SO_4 von 2.25 : 2.58 bzw. 2.25 : 2.21 entspricht). — Versuche, mit Hilfe der Zers. des Ba-Salzes durch Bromwasser (vgl. unter B, 2), oben) die quantitative Zus. des Salzes bzw. der Säure zu ermitteln, führten gleichfalls wegen inkonstanter Resultate nicht zum Ziel. — Die Umsetzung des Baryumsalzes mit ammoniakalischer Silberlsg. (vgl. unter B, 2), oben) ergab folgende Zahlen:

	I.	Mol.-Verh.	II.	Mol.-Verh.
$BaSO_4 + Ag_2Se$	= 0.3330 g		= 0.3330 g	
$BaSO_4$	= 0.1380 g	5.92	= 0.1295 g	5.6
Ag_2Se	= 0.1950 g	6.60	= 0.2035 g	6.86
Se	= 0.0524 g	6.60	= 0.0545 g	6.86
Im Filtrat $BaSO_4$	= 0.1556 g	6.68	= 0.1536 g	6.55

Demnach enthält das Salz auf 1 Atom Ba 2 Atome S und 1 Atom Se, und da sich bei der Entstehung der Säure für jedes Mol. der in Wirkung tretenden H_2SeO_3 ein Mol. H_2SO_4 bildet, so ergibt sich für diesen Prozeß bzw. für die empirische Zus. der Säure die Formel: $3SO_2 + SeO_2 + 2H_2O = H_2S_2SeO_6 + H_2SO_4$. — Diese Formulierung stimmt völlig überein mit dem Zerfall des Ba-Salzes in Se, SO_2 und $BaSO_4$ (vgl. unter B, 2), oben) bzw. mit der Abscheidung von Se und H_2SO_3 aus der Lsg. der freien Säure, wie sie sich z. B. unter dem Einflusse der HCl vollzieht (vgl. unter B, 1) S. 802). Beide Vorgänge verlaufen nach: $BaS_2SeO_6 = BaSO_4 + SO_2 + Se$ und: $H_2S_2SeO_6 = H_2SO_4 + SO_2 + Se$. SCHULZE.

II. $H_2SSe_2O_6$. — Wird wss. H_2SO_3 mit einem Ueberschuß an H_2SeO_3 behandelt, so verschwindet ihr Geruch sehr bald, indem sich eine zweite, von $H_2S_2SeO_6$ verschiedene Säure bildet (vgl. Allgemeines S. 801). Dieselbe scheint gleichfalls eine Selentrithionsäure zu sein, in der jedoch zwei Atome Se enthalten sind. Ihre B. würde verlaufen nach: $2SO_2 + 2SeO_2 + 2H_2O = H_2SSe_2O_6 + H_2SO_4$.

$H_2SSe_2O_6$ ist im allgemeinen weniger beständig als $H_2S_2SeO_6$. — Zerfällt beim Kochen der wss. Lsg. und erleidet am Lichte allmähliche Zers., die

auch durch Aufbewahren im Dunkeln nicht ganz zu verhüten ist. — Wird ebenso wie $H_2S_2SeO_6$ durch Säuren und Alkalien leicht zerlegt, läßt sich dagegen durch $BaCO_3$ ohne wesentliche Zers. neutralisieren. Doch gestaltet sich die Bereitung einer völlig reinen Baryumsalzlsg. schwieriger als bei $H_2S_2SeO_6$, da ein Ueberschuß an H_2SeO_3 sich durch $BaCO_3$ nicht völlig beseitigen läßt. — Die Lsg. des Ba-Salzes unterliegt auch im Dunkeln einer sehr langsamen Zers. und scheidet beim Kochen wie beim Eindampfen $BaSO_4$ und Se ab. Einen gleichen Zerfall erleidet dieselbe durch Behandlung mit HCl; das Filtrat von dem erhaltenen Nd. gibt auf Zusatz von H_2SO_3 Selenfällung. — Ammoniakalische Silberlsg. gibt auch mit $BaSSe_2O_6$ einen schwarzen, aus $BaSO_4$ und Ag_2Se bestehenden Nd.; das Filtrat gibt mit $BaCl_2$ einen weiteren Nd., der sich beim Erwärmen mit HCl unter Entw. von Cl auflöst und aus $BaSeO_4$ besteht. Sämtliche mit Benutzung dieser Zerlegung unternommenen Analysen führten zu untauglichen Resultaten. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] 32 (1885) 406; *Ber.* 18, (1885) 656).

C. Selenpentathionsäure. $H_2S_4SeO_6$.

NORRIS u. FAY (*Am. Chem. J.* 23, (1900) 119; *C.-B.* **1900**, 1, 710).

Nur als Na-Salz in wss. Lsg. bekannt. — H_2SeO_3 reagiert mit $Na_2S_2O_3$ in verd. HCl-Lsg., wenn das Verhältnis $SeO_2 : 4Na_2S_2O_3 : 4HCl$ vorhanden ist, nach: $SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 + 4HCl = Na_2S_4SeO_6 + Na_2S_4O_6 + 4NaCl + 2H_2O$. — Die erhaltene Lsg. zeigt die charakteristischen Rkk. der Pentathionate (vgl. d. Bd. S. 614), jedoch wird Se statt S gefällt. — Kann nicht in festem Zustande erhalten werden, da die Lsg. beim Konzentrieren durch Erwärmen oder im Vakuum stets unter Ausscheidung von Se zerfällt. Das gleichzeitig gebildete $Na_2S_4O_6$ kann isoliert und als solches nachgewiesen werden.

Die verd. Lsg. kann einige Zeit ohne Zers. gekocht werden. — Gibt mit vielen Metallsalzen charakteristische Ndd. — $SnCl_2$ fällt Se; wss. $Na_2S_2O_3$ wirkt ebenso, aber langsamer; wss. KJ zersetzt die Lsg. erst nach mehrstündigem Stehen. NORRIS u. FAY.

SELEN, SCHWEFEL, STICKSTOFF, WASSERSTOFF UND SAUERSTOFF.

Selentrithionsaures Ammonium. $(NH_4)_2S_2SeO_6$. — Nur bekannt in wss. Lsg., erhalten durch Neutralisieren der wss. Lsg. von $H_2S_2SeO_6$ mit NH_3. Vgl. S. 802. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* (2) 32, (1885) 390; *Ber.* 18, (1885) 656).

Bruno Linne.

Ergänzungen und Berichtigungen.

SAUERSTOFF.

I. Gewöhnlicher, inaktiver Sauerstoff.

Geschichte. — Zu S. 1. — Aus den Laboratoriumsaufzeichnungen SCHEELE's (*Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen.* Herausgeg. von A. E. NORDENSKIÖLD, *Stockholm* **1892**) und aus der Abhandlung PRIESTLEY's (*Phil. Trans.* **62**, (1772) 245) geht hervor, daß PRIESTLEY und SCHEELE gleichzeitig und unabhängig von einander Sauerstoff bereits im Jahre 1771 entdeckt und seine Eigenschaft, Leben und Verbrennung zu unterhalten, erkannt haben. Ein Uebergewicht läßt sich für SCHEELE vielleicht daraus herleiten, daß ihm, dem geübteren Chemiker, eine größere Anzahl von Darstellungsweisen bekannt war, eine Priorität der Entdeckung ist ihm jedoch nicht zuzuschreiben. G. W. A. KAHLBAUM (*Chem.-Ztg.* **21**, (1897) 283; *Basler Verhandl.* **12**, (1897) 5).

Darstellung von Sauerstoff im Laboratorium. — Zu S. 4, Z. 3 v. u. — Nach JAUBERT (*Revue générale de chim. pure et appl.* 7, (1904) 365; *C.-B.* **1904**, II, 1770) liefert sein Verfahren den reinsten O zu dem billigsten Herstellungspreise. — Bei der Einw. von W. auf Na_2O_2 ist die Sauerstoffentwicklung so lebhaft, daß sich der Gasstrom nur schwierig regulieren läßt. Einen gleichmäßigen Strom erhält man, wenn man ein Gemisch aus gleichen Teilen von geschmolzenem Na_2O_2 und kristallisiertem Natriumsulfat oder -karbonat gelinde erwärmt. H. J. TURNER (*Am. Chem. J.* **37**, (1907) 106; *C.-B.* **1907**, I, 789).

Zu S. 5, Z. 11 von unten. — JAUBERT (*D. R.-P.* 157171 (1902); *C.-B.* **1905**, I, 193) schlägt zur Darst. von O im großen vor, ein Gemisch aus Cu- und Fe- oder Cu- und Mn-Salzen auf Chlorkalk-Lsg. oder -brei einwirken zu lassen.

Zu S. 5, Z. 8 v. u. — Einen Apparat zur Entw. von O aus 2 Fll. oder aus einer Fl. einerseits und einem Brei von pulverigem und fl. Material andererseits empfiehlt E. GEISEL (*Chem.-Ztg.* **29**, (1905) 726; *C.-B.* **1905**, II, 529).

Zu S. 6, Z. 18 v. u. — BaO_2 gibt mit NH_4-Cl-Lsg. in der Wärme eine regelmäßige, für Laboratoriumszwecke verwendbare Sauerstoffentw., nach: $BaO_2 + 2NH_4Cl = BaCl_2 + 2NH_3 + H_2O + O$. L. SANTI (*Boll. Chim. Farm.* **43**, (1904) 673; *C.-B.* **1904**, II, 1625).

Zu S. 6, Z. 14 v. u. — Einen Trog zur Darst. von O und H durch Elektrolyse von Wasser: VAREILLE (*D. R.-P.* 178123 (1905); *C.-B.* **1906**, II, 1744).

Zu S. 6, Z. 11 v. u. — Die Explosion einer Sauerstoffflasche in Winterthur, die großen Schaden anrichtete, war dadurch veranlaßt, daß das elektrolytisch dargestellte Gas 20.1 Vol.-% H enthalten hatte. BOSSHARD u. HÄUPTLI (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1531; *C.-B.* **1905**, II, 1294). — Ueber die Explosivität von elektrolytischem Sauerstoff vgl. noch: A. FRAENKEL (*Mitt. Technol. Gewerbe-Mus. Wien* [2] **16**, 160; *C.-B.* **1907**, I, 381).

Zu S. 6, Z. 4 v. u. — Ueber die Gewinnung von O aus Luft durch Absorption mittels Holzkohle: DEWAR (*D. R.-P.* 169514 (1905); *C.-B.* **1906**, I, 1636).

Zu S. 7, Z. 14 v. o. — Ueber Apparate und Verfahren zur Darst. von O aus fl. Luft: R. PICTET (*D. R.-P.* 162323 (1902); *C.-B.* **1905**, II, 864; *Physikal. Z.* **6**, (1905) 787; *D. R.-P.* 169564 (1900); *C.-B.* **1906**, I, 8, 1637); G. CLAUDE (*Compt. rend.* **141**, (1905) 823; *C.-B.* **1906**, I, 175); v. LINDE (*D. R.-P.* 173620 (1902); *C.-B.* **1906**, II, 935).

Sonstige Bildungsweisen. — Zu S. 7, Z. 25 v. u. — Wss. Lsgg. von K_2MnO_4 und $FeCl_3$ entwickeln sehr reines Sauerstoffgas; es bleibt $FeCl_3 + 4Fe(OH)_3$ (Liquor ferri oxychlorati) zurück. A. GAWALOWSKI (*Z. Oesterr. Apoth.-V.* **43**, 377; *C.-B.* **1905**, I, 377).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 7, letzte Zeile. — 1 l Sauerstoff wiegt bei 0° und 760 mm 1.42893 g, bei 1067.4° und 760 mm 0.29071 g. JAQUEROD u. PERROT (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1542; *C.-B.* **1905**, II, 197).

Zu S. 8, Z. 12 v. o. — Der Ausdehnungskoeffizient des O bei konstantem Volumen zwischen 0° und 1067° ist 0.0036652 (Anfangsdruck bei 0° 180 bis 230 mm). JAQUEROD u. PERROT (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1542; *Arch. phys. nat.* [4] **20**, (1905) 506; *C.-B.* **1905**, II, 197; **1906**, I, 181).

Zu S. 8, Z. 14 v. o. — Ueber die Kompressibilität des O bei Drucken zwischen 1 und $^1/_2$ Atmosphäre: LORD RAYLEIGH (*Proc. Roy. Soc.* **74**, 446; *C.-B.* **1905**, I, 914). — Ueber die spez. Wärme des O bei hohen Tempp.: HOLBORN u. AUSTIN (*Ber. Berl. Akad.* **1905**, 175; *C.-B.* **1905**, I, 713). — Ueber die innere Reibung des O: MARKOWSKI (*Ann. Phys.* [4] **14**, (1904) 742; *C.-B.* **1904**, II, 756); BESTELMEYER (*Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 423; *C.-B.* **1904**, II, 1530).

Zu S. 8, Z. 16 v. o. — Brechungsindex des O im Ultrarot (8.69 μ) bei 0° und 760 mm = 1.0002661. J. KOCH (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 658; *C.-B.* **1905**, II, 879).

Zu S. 8, Z. 18 v. o. — Sauerstoff diffundiert durch gewöhnliches Glas bei 650° in 2 Stdn. zu 8%; durch Jenaer Glas bei 800° in $1^1/_2$ Stdn. noch gar nicht. Die Diffusion beginnt erst oberhalb dieser Temperatur. BERTHELOT (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1286; *C.-B.* **1905**, II, 1).

Flüssiger Sauerstoff. — Zu S. 9, Z. 13 v. o. — Ueber die Berechnung der Konstanten a und b in der VAN DER WAAL'schen Gleichung aus den kritischen Werten für Sauerstoff: E. HAENTZSCHEL (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 565; *C.-B.* **1905**, I, 1065).

Zu S. 9, Z. 2 v. u. — GRUNMACH (*Ber. Berl. Akad.* **1906**, 679; *C.-B.* **1906**, II, 1035) bestimmte mittels Pentanthermometers den Siedep. des Sauerstoffs $Kp_{762.22} = -182.65°$.

Zu S. 10, Z. 18 v. u. — Aus DEWARS experimentellen Beobachtungen berechnet HANSSEN (*Chem. N.* 92, (1905) 172; *C.-B.* **1905**, II, 1406), daß bei 90.5° abs. 1 Vol. fl. O = 783.850 Vol. gasförmigen O, während bei 77.5° abs. 820.024 Vol. gasförmigen O einem Vol. fl. O, bei 20.5° abs. 998.038 Vol. gasförmigen O einem Vol. festen O entsprechen. 1 l fl. O wiegt bei 90.5° abs. 1120.84279 g, bei 77.5° abs. 1172.56872 g; 1 l fester O bei 20.5° abs. 1427.11021 g.

Zu S. 10, Z. 18 v. u. — Ueber die Dichten von fl. O und seiner Mischungen mit fl. Stickstoff: INGLIS u. COATES (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 146; *C.-B.* **1906**, II, 487).

Zu S. 10, Z. 7 v. u. — Neuere Bestimmungen von H. ALT (*Physikal. Z.* **6**, (1905) 346; *Ann. Phys.* [4] **19**, 739; *C.-B.* **1905**, II, 12) ergaben als spez. Verdampfungswärme des fl. O bei 760 mm 50.97 Kal.

Zu S. 10, Z. 5 v. u. — Aus der Oberflächenspannung berechnet GRUNMACH (*Ber. Berl. Akad.* **1906**, 679; *C.-B.* **1906**, II, 1035) das Molekulargewicht des fl. O zu 41.51.

S. 11, Z. 7 v. o. lies (*Ber.* **37**, (1904) 1184 u. 2545) statt (*Ber.* **37**, (1904) 1184 u. 1432).

Zu S. 11, Z. 11 v. o. — Die Angabe von ERDMANN u. BEDFORD (a. a. O.), daß fl. O sich von gelöstem N auch durch anhaltendes Kochen nicht befreien lasse, konnten STOCK u. NIELSEN (*Ber.* **39**, (1906) III, 3393) nicht bestätigen. Aus einer Mischung von fl. O und N läßt sich der N durch Absieden völlig entfernen. Die Schwierigkeit, von fl. Luft zu reinem O zu gelangen, ist dem Gehalte der Luft an Ar zuzuschreiben. Beim Mischen

äquimolekularer Mengen fl. O und N tritt eine Temperaturerhöhung von $^1/_2{}^0$ und eine Volumverminderung von ungefähr $^1/_2$ % ein. Stock u. Nielsen.

Spektrum des Sauerstoffs. — Zu S. 11, Z. 13 v. u. — Das Absorptionsspektrum des O im Sonnenspektrum besteht aus zwei Serien von Banden. O. C. Lester (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 18, (1904) 147; *C.-B.* **1904**, II, 812).

Atomgewicht. — Zu S. 12, Z. 14 v. o. — *Ber.* **38**, (1905) 7, 13, 978, 1194.
Zu S. 13, Z. 32 v. u. — Ueber die Größe des Sauerstoffmoleküls: J. H. Jeans (*Phil. Mag.* 8, (1904) 692; *C.-B.* **1905**, I, 134).

Wertigkeit. — Organische Verbindungen mit vierwertigem Sauerstoff: Mc Intosh (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 26; *Proc. Chem. Soc.* **21**, (1905) 64, 120; *J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 784; *J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1013; **28**, (1906) 588; *C.-B.* **1905**, I, 588, 921, 1459; **1905**, II, 960; **1906**, II, 101); Cohen u. Gatecliff (*Proc. Chem. Soc.* **20**, (1904) 194; *C.-B.* **1905**, I, 231); Blaise (*Compt. rend.* **139**, (1904) 1211; **140**, (1905) 661; *C.-B.* **1905**, I, 346, 1083); Fosse u. Lesage (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1402; **141**, (1905) 625; **142**, (1906) 1543; *C.-B.* **1905**, II, 138, 1494; **1906**, II, 527). — Aus der Molekularrefraktion von Dimethylpyron und verwandten Verbb. berechnet sich die Atomrefraktion des vierwertigen Sauerstoffs zu 2.73: J. F. Homfray (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1443; *C.-B.* **1905**, II, 1596).

Löslichkeit. — Zu S. 14, Z. 8 v. o. — Zu Winklers Tabellen über die Löslichkeit des Luftsauerstoffs in Wasser s. auch K. Dost u. H. Grosse-Bohle (*Mittlgn. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit.* **1906**, Heft 7, 168, 172; *C.-B.* **1906**, I, 1457).
Zu S. 14, Z. 16 v. o. — Ueber die Löslichkeit von O in wss. Lsgg.: G. Geffcken (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 257; *C.-B.* **1904**, II, 1086). — Ueber den Absorptionskoeffizienten des Blutes und Blutplasmas für Sauerstoff: C. Bohr (*Skand. Arch. Phys.* **17**, 104; *C.-B.* **1905**, II, 339).
Zu S. 14, Z. 25 v. u. — Sauerstoff wird von glühenden Pt-drähten in Geissler'schen Röhren sehr schnell absorbiert. Goldstein (*Ber.* **37**, (1904) IV, 4147; *C.-B.* **1904**, II, 1637). Vgl. A. Magnus (*Physikal. Z.* **6**, (1905) 12; *C.-B.* **1905**, I, 337). Nach R. Lucas (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 182; *C.-B.* **1905**, I, 1215) ist die Ursache der Sauerstoffabsorption in dem Iridiumgehalte des Pt zu erblicken, da ganz reines Pt keinen O absorbieren kann.
Zu S. 14, Z. 11 v. u. — Goldstein (*Ber.* **37**, (1904), IV, 4147). — 1 ccm Holzkohle absorbiert bei 0°, 18 ccm O, bei —185° 230 ccm O (die Gasvolumina gemessen bei 0° u. 760 mm), unter Entw. von 34 g Kal. J. Dewar (*Compt. rend.* **139**, (1904) 261; *C.-B.* **1904**, II, 638). Wahrscheinlich tritt dabei eine Oxydation ein. — Braunkohlenkoks, der auf Rotglut erhitzt und bei Luftabschluß erkalten gelassen wurde, absorbiert O unter B. von Wasser. G. Craig (*Chem. N.* **90**, (1904) 109; *C.-B.* **1904**, II, 972).
Ueber das Potential der Sauerstoffelektrode: G. N. Lewis (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 139, 158; *C.-B.* **1906**, I, 1403, 1404).

Chemisches Verhalten. Verbrennung. — Zu S. 15, Z. 14 v. u. — Ueber den Mechanismus der Verbrennung: Bone u. Stockings (*Proc. Chem. Soc.* **20**, (1904) 106; *C.-B.* **1904**, II, 16); H. E. Armstrong (*Proc. Roy. Soc.* **74**, (1904) 86; *J. Soc. Chem. Ind.* **24**, (1905) 473; *C.-B.* **1904**, II, 86; **1905**, II, 1074); H. B. Dixon (*J. Gasbel.* **48**, (1905) 71; *C.-B.* **1905**, I, 1296; *Ber.* **38**, (1905) 2419; *C.-B.* **1905**, II, 597).
Zu S. 17, Z. 30 v. o. — Ueber den Einfluß des Wasserdampfes auf Verbrennungen: H. B. Dixon (*Ber.* **38**, (1905) 2419; *C.-B.* **1905**, II, 597).
Zu S. 15, zweiter Abschnitt, bzw. zu S. 17. — In neuerer Zeit ist jedoch die direkte Verbrennung des N in O möglich geworden. Vgl. bei Stickstoff.
Zu S. 17, Z. 4 v. u. — Hinter „wie der Sauerstoff" ist zuzufügen: abgesehen vom Fluor, welches dem O im allgemeinen überlegen ist.

Leuchtkraft der Flamme. — Zu S. 19, Z. 8 v. u. — Ueber das Wesen des Leuchtens der Flammen: W. MISTELI (*J. Gasbel.* **48**, (1905) 802; *C.-B.* **1905**, II, 1075). — Ueber die Temp. der glühenden C-Teilchen leuchtender Flammen: R. LADENBURG (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 697; *C.-B.* **1906**, II, 1707).

Zu S. 20, Z. 2 v. o. — Ueber die Struktur der Bunsenflamme: W. ALLNER (*J. Gasbel.* **48**, (1905) 1035; *C.-B.* **1906**, I, 309).

Zu S. 21, Z. 6 v. o. — H. RUBENS (*Ann. Phys.* [4] **18**, (1905) 725; *C.-B.* **1906**, I, 309).

Zu S. 21, Z. 25 v. o. — Ueber die elektrische Leitfähigkeit der Flamme: TOMMASINA (*Arch. phys. nat.* [4] **17**, (1904) 589; *C.-B.* **1904**, II, 390); MASSOULIER (*Compt. rend.* **140**, (1905) 234, 647, 1023; *C.-B.* **1905**, I, 653, 1070, 1457); H. A. WILSON (*Phil. Mag.* [6] **10**, (1905) 476; *C.-B.* **1905**, II, 1309); E. BLOCH (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1327; *C.-B.* **1905**, II, 2); DAVIDSOHN (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 108; *C.-B.* **1906**, I, 890); MARX (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 228; *C.-B.* **1906**, I, 1394); WILSON u. GOLD (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 484; *C.-B.* **1906**, I, 1522).

Zu S. 21, Z. 15 v. u. — Ueber die Temperatur nichtleuchtender, mit Metallsalzen gefärbter Flammen: KURLBAUM u. SCHULZE (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* **4**, (1906) 239; *C.-B.* **1906**, II, 486). — Ueber das elektrische Leitvermögen und die Leuchtkraft gefärbter Flammen: FREDENHAGEN (*Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 133; *C.-B.* **1906**, II, 159).

Physiologisches Verhalten. — Zu S. 26, Z. 2. — Ueber den Einfluß des Sauerstoffgehaltes verdünnter Luft auf das Wohlbefinden von Tieren: A. AGGAZZOTTI (*Atti dei Linc.* [5] **14**, I, 706; II, 94, 180, 256, 290; *C.-B.* **1905**, II, 640, 837, 906, 1189, 1274).

Verwendung. — Zu S. 26, Z. 26 v. o. — Ueber die Verwendung des fl. O als Lösungsmittel (für Aethan u. Aethylen): HUNTER (*J. of Phys. Chem.* **10**, (1906) 330; *C.-B.* **1906**, II, 485). — Ueber Sauerstoffflaschenexplosionen: R. NOWICKI (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **54**, 31; *C.-B.* **1906**, I, 1192) und ds. Bd. S. 6 und Nachtrag S. 805.

Autoxydation und Aktivierung des Sauerstoffs. — Zu S. 26, Z. 7 v. u. — Zusammenfassende Darstellungen: G. KASSNER (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1851); J. MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] **72**, (1905) 278; *C.-B.* **1905**, II, 1217); W. P. JORISSEN (*Chemisch Weekblad* **1**, (1904) 789, 801, 817); C. ENGLER u. J. WEISSBERG (*Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig* **1904**).

Zu S. 27, Z. 13 v, u. — S. auch MANCHOT (*Ber.* **39**, (1906) 3510; *C.-B.* **1906**, II, 1709). — Ueber die Autoxydation des Thiophenols: ENGLER u. BRONIATOWSKI (*Ber.* **37**, (1904) 3274); über die Oxydation des ammoniakalischen Cu_2O: J. MEYER (*Ber.* **35**, (1902) 3952); über die Autoxydation der hydroschwefligen Säure: J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 43; *Habilitationsschr. Breslau* **1903**).

Zu S. 27, Z. 11 v. u. — JORISSEN u. RINGER (*Chem. N.* **92**, (1905) 150; *C.-B.* **1905**, II, 1217).

Zu S. 27, Z. 8 v. u. — BAUR's abweichende Beobachtungen bei der Autoxydation der Cerosalze sind nach C. ENGLER (*Ber.* **37**, (1904) 3268) durch Versuchsfehler (Absorption von CO_2) bedingt.

II. Ozon.

Vorkommen. — Zu S. 30, letzte Zeile. — Die Leitfähigkeit atmosphärischer Luft ist um so größer, je stärker Jodkaliumkleisterpapier (infolge des Ozongehaltes?) gefärbt wird. Ob Ozonisierung und Leitvermögen direkt zusammenhängen, ist nicht sicher, da die Verfärbung auch durch andere Substanzen hervorgebracht sein kann. CONRAD u. TOPOLANSKY (*Physikal. Z.* **5**, (1904) 749; *C.-B.* **1904**, II, 1587).

Zu S. 31, Z. 10 v. o. — Ueber den Ozongehalt der Luft an verschiedenen Punkten des Mont Blanc: LESPIEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 616; *C.-B.* **1906**, II, 1137).

Bildung und Darstellung. — 1. *Durch Einwirkung von Elektrizität.* — Zu S. 32, Z. 20 v. o. — Ueber Ozonisierung des O in dem SIEMENS'schen Ozongenerator: A. W. GRAY (*Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 606; *C.-B.* **1904**, II, 1691); ferner s. HARRIES (*Ann.* **343**, (1906) 344; *Ber.* **39**, (1906) 3667).

Zu S. 32, Z. 24 v. o. — KAUSCH (*Z. Elektrochem.* **12**, (1905) 69, 91, 178, 201, 223, 252).

Zu S. 32, Z. 25 v. o. — ELWORTHY (*D. R.-P.* 156531 (1903); *C.-B.* **1905**, I, 53); WESSELS DE FRISE (*D. R.-P.* 162911 u. 176090 (1903); *C.-B.* **1905**, II, 1139; **1906**, II, 1668).

Zu S. 32, Z. 5 v. u. — S. auch CHASSY (*Compt. rend.* **143**, (1906) 220; *C.-B.* **1906**, II, 1035); POHL (*Ann. Phys.* [4] **21**, 879; *C.-B.* **1907**, I, 930).

Zu S. 32, Z. 3 v. u. — Ueber den Einfluß des Gefäßmateriales und des Lichtes auf die B. von O_3 durch stille elektrische Entladung: F. Russ (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 409; *C.-B.* **1906**, II, 203).

Zu S. 33, Z. 2 v. o. — Warburg (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 1; *C.-B.* **1905**, II, 200); Warburg u. Leithäuser (*Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 734, 743, 751; *C.-B.* **1906**, II, 743); ferner P. Cermak (*Ber. Dtsch. Physik. Ges.* **4**, 268; *C.-B.* **1906**, II, 585).

2. *Durch Einwirkung von Kathoden- und ultravioletten Lichtstrahlen auf gewöhnlichen Sauerstoff.* — Zu S. 33, Z. 20 v. o. — Ueber Ozonisierung durch kurzwellige Strahlung: Warburg u. Regener (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 1228; *C.-B.* **1904**, II, 873); Regener (*Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 1033; *C.-B.* **1906** II, 1470); F. Fischer u. F. Braehmer (*Ber.* **38**, (1905) 2633; *C.-B.* **1905**, II, 600).

4. *Bei der Elektrolyse schwefelsäurehaltigen Wassers.* — Zu S. 34, Z. 20 v. o. — Fischer u. Massenez (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 202; *C.-B.* **1907**, I, 607) erhielten bei ihrer Versuchsanordnung (polierte, gekühlte Pt-Anode, D. der $H_2SO_4 = 1.085$, $i = 1.39$ bis 1.41 Amp., i : qcm = 58 bis 59 Amp., e = 11.3 bis 11.5 Volt) ein Gas mit 7.13 bis 17.14 Gew.-% O_3, ohne daß die Anode zerstört wurde. Weitere Versuche: (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1906) 229; *C.-B.* **1907**, I, 865).

5. *Bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft.* — Zu S. 34, Z. 11 v. u. — Bei der Oxydation des P tritt nur dann starke Jonisation ein, wenn chemisch die Möglichkeit der B. von O_3 vorhanden ist. S. Guggenheimer (*Physikal. Z.* **5**, (1904) 397; *C.-B.* **1904**) II, 583). — Ueber die B. von Jonen aus O_3: F. Richarz (*Physikal. Z.* **6**, (1905) 1; *C.-B.* **1905**, I, 328).

8. *Durch Einwirkung von Fluor auf Wasser.* — Zu S. 35, Z. 15 v. u. — Ueber die B. von O_3 bei der Elektrolyse von Alkalifluoriden: Prideaux (*Chem. N.* **93**, (1906) 47; *C.-B.* **1906**, I, 1524).

13. *Bei der Verbrennung von Leuchtgas, Wasserstoff usw.* — Zu S. 37, Z. 3 v. o. — Eine Zusammenstellung der älteren Literatur über die Ozonbildung bei Verbrennungsvorgängen s. bei Fischer u. Marx (*Ber.* **39**, (1906) 2559). Dieselben zeigten, daß bei Verbrennungsvorgängen in gewöhnlicher atmosphärischer Luft bzw. in Sauerstoff Ozon entsteht und auch ohne Zuhilfenahme einer plötzlichen Abkühlung durch flüssige Gase (s. unten den Nachtrag zu S. 38 Z. 6 v. o.) gewonnen werden kann. Notwendig hierzu ist eine gewisse Windgeschwindigkeit. Bei der Verbrennung von H in Luft entstehen nebeneinander O_3, H_2O_2 und NO, an glühenden Nernst-Stiften NO und O_3. — Einen Apparat zum Nachweis der B. von O_3 bei der Verbrennung von Leuchtgas empfiehlt L. Maquenne (*Bull. soc. chim.* [3] **33**, (1905) 510; *C.-B.* **1905**, I, 1578).

Sonstige Bildungsweisen. — Zu S. 38, Z. 6 v. o. — O_2 wird in der heiß-kalten Röhre bei 1300° nicht in O_3 verwandelt. Berthelot (*Compt. rend.* **140**, (1905) 905; *C.-B.* **1905**, I, 1354). — Theoretisch muß O_3, obwohl es schon bei gewöhnlicher Temp. und noch rascher beim Erwärmen in gewöhnlichen O zerfällt (s. ds. Bd. S. 40, unten), als endotherme Verbindung bei hohen Tempp. sich wieder bilden und immer beständiger werden. Nach J. K. Clement (*Ann. Phys.* [4] **14**, (1904) 334; *C.-B.* **1904**, II, 79) sind alle früheren Forscher, welche Ozonbildung bei höherer Temp. beobachtet haben, durch Stickoxydbildung getäuscht worden. Leitet man O schnell an einem Nernst'schen Glühkörper von ca. 2200° vorbei, so scheidet er aus einer Lsg. von KJ solange J aus, als der Apparat noch N enthält, da sich NO bildet. War kein N mehr im Apparat, so konnte nie die B. von O_3 nachgewiesen werden. Wenn sich demnach nach der Theorie bei 2200° oder bei einer höheren Temp. O_3 bildet, so muß es doch bei einer niederen Temp. auch bei der schnellsten Abkühlung so gut wie momentan zerfallen. Clement. S. auch den Nachtrag zu „*Zersetzung des Ozons*". — Nach den Versuchen von F. Fischer u. F. Braehmer (*Ber.* **39**, (1906) 940) bildet sich in erhitztem O, wie die Theorie es voraussieht, zweifellos O_3. Bei der großen Zerfallsgeschwindigkeit des O_3 gelingt sein Nachweis nur, wenn man die erhitzten Gase durch fl. O oder fl. Luft momentan abkühlt, bzw. die Erhitzung des O inmitten von fl. O oder fl. Luft vornimmt. Auf diese Weise gelang es Fischer u. Braehmer nachzuweisen, daß sich O_3 bei sämtlichen Verbrennungsvorgängen bildet (s. oben den Nachtrag zu S. 37, Z. 3 v. o.), außerdem an glühendem Pt, an Nernst-Stiften und am Lichtbogen. An den glühenden Drähten und Stiften fanden sie stets nur O_3, am Lichtbogen und bei Verbrennungsvorgängen in fl. Luft auch NO bzw. N_2O_3. Die Verbrennung des H in fl. O liefert nur O_3, kein H_2O_2. Die Ozonbildung ist nicht an intermediäre B. höherer Stickoxyde gebunden;

sie ist rein thermischer Natur an glühendem Pt, an Nernst-Stiften und bei Verbrennungsvorgängen. Photochemische Mitwirkung (s. Bildungsweise 2) S. 33) ist möglich beim Lichtbogen, sicher beim Funken. In fl. O wurde am Nernst-Stift eine nahezu 1-%ige Ozonlösung dargestellt und gezeigt, daß die Ausnützung der elektrischen Energie in Form ihrer Wärmewirkung von annähernd derselben Größenordnung ist wie bei der stillen elektrischen Entladung. Fischer u. Braehmer. — Später (*Ber.* **39**, (1906) IV, 3631; **40**, (1907) 443) ermittelten Fischer u. Marx die Versuchsbedingungen, unter denen man O_3, H_2O_2 und NO durch geeignetes Erhitzen und Abkühlen von (eventuell wasserdampfhaltiger) Luft bzw. von O, entweder jedes beliebige einzeln für sich oder in jeder gewünschten Zusammenstellung, erhalten kann.

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 38, Z. 31. — F. Richarz u. A. Jacobs (*Ann. Phys.* [4] **19**, (1906) 639; *C.-B.* **1906**, I, 1139) bestimmten *das Verhältnis der beiden spez. Wärmen* für Ozon-Sauerstoffgemische. Ist $\frac{c_p}{c_v}$ für reinen Sauerstoff = 1.396, so folgt durch Extrapolation aus den Werten für die Gemische, daß für reines O_3 ist $\frac{c_p}{c_v} = 1.29$.

Flüssiges Ozon. — Zu S. 39, Z. 2 v. o. — Ueber die Darst. von fl. O_3 als Vorlesungsversuch: H. Erdmann (*Ber.* **37**, (1904) 4739; *C.-B.* **1905**, I, 327). — Flüssiges O_3 löst sich in fl. N langsam auf zu einer vollkommen klaren, schön himmelblauen, leicht filtrierbaren Lsg. — Solche Lsgg. sind vielleicht geeignet, das Mol.-Gew. des O_3 (nach der kryoskopischen Methode) zu bestimmen. H. Erdmann (*Ber.* **39**, (1906) II, 1208). — Lsgg. von O_3 in fl. Sauerstoff besitzen einen konstanten minimalen Kp. bei einem Gehalt von 4 bis 5 % O_3 bei etwa 89.7° abs.; daher konnte das Mol.-Gew. des O_3 in Lsgg. von O durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung nicht ermittelt werden. Hunter (*J. of Phys. Chem.* **10**, 330; *C.-B.* **1906**, II, 485).

Absorptionsspektrum. — Zu S. 39, Z. 10 v. u. — S. auch E. Meyer (*Ber. dtsch. physik. Ges.* **2**, (1904) 362; *C.-B.* **1905**, I, 424).

Zu S. 39, Z. 8 v. u. — E. Ladenburg u. E. Lehmann (*Ber. dtsch. physik. Ges.* **4**, (1906) 125; *Ann. Phys.* [4] **21**, (1906) 305; *C.-B.* **1906**, I, 1727; **1907**, I, 211) haben das Absorptionsspektrum des O_3 untersucht. Sie schließen aus einigen neuen Streifen im Rot, die immer erst dann auftreten, wenn ca. ¾ des O_3 verdunstet ist, und die als erste verschwinden, während gleichzeitig der Druck steigt, auf das Vorhandensein einer höher molekularen Modifikation des Sauerstoffs.

Zu S. 40, erste Zeile. — Luther (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 832; *C.-B.* **1906**, I, 117).
S. 40, Z. 20 v. u. lies Löslichkeitstabelle statt Löslichkeitsfrage!

Zersetzung des Ozons. — Zu S. 42, Z. 2 v. o. — Der Zerfall des O_3 bei höheren Tempp. (oberhalb 127°) ist eine bimolekulare Rk. Für die Aenderung des Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Temp. gilt: $\ln k = -\frac{5700}{T} + 14.939$. Wenn sich nach der Theorie bei 2200° oder bei einer höheren Temp. O_3 bildet, so muß es doch bei Temperaturerniedrigung, auch bei der schnellsten Abkühlung so gut wie momentan zerfallen. Clement (*Ann. Phys.* [4] **14**, (1904) 334; *C.-B.* **1904**, II, 79). — Die Geschwindigkeit des Ozonzerfalles nimmt linear mit abnehmendem Drucke zu. Steph. Jahn (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1905) 260; *C.-B.* **1906**, I, 892).

Chemische Eigenschaften. — Zu S. 42, Z. 23 v. u. — Durch Erhitzen von Aethan mit ozonisierter Luft (mit ca. 2½ % O_3) auf 100° erhält man

neben Acetaldehyd und Spuren von Formaldehyd Aethylalkohol. Bone u. Drugman (*Proc. Chem. Soc.* **20**, (1904) 127; *C.-B.* **1904**, II, 183).

Zu S. 42, Z. 16 v. u. — Ueber das Gleichgewicht zwischen O_3 und HCl: Steph. Jahn (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 203; *C.-B.* **1905**, I, 4).

Ozonide. — Zu S. 44, letzte Zeile. — Harries (*Ann.* **343**, 311; *C.-B.* **1906**, I, 544); Harries u. Thieme (*Ber.* **39**, (1906) 2844); Harries u. Neresheimer (*Ber.* **39**, (1906) 2846); Molinari u. Soncini (*Ber.* **39**, (1906) 2735); E. Hartmann (*Naturw. Rdsch.* **21**, (1906) 93; *C.-B.* **1906**, I, 1149).

Phosphorescenzerscheinungen. — Zu S. 45, Z. 26 v. o. — Nach Graetz (*Physikal. Z.* **5**, (1904) 688; *C.-B.* **1904**, II, 1561) wirkt O_3 nicht auf die photographische Platte. — Dagegen wirkt nach K. Schaum (*Physikal. Z.* **6**, (1905) 73; *C.-B.* **1905**, I, 580) Ozon auf photographische Platten, auch wenn kein organischer Stoff anwesend ist, also kein H_2O_2 entstehen kann. Wenn Graetz keine Wirkung des O_3 bemerkt hat, so liegt dies an der außerordentlich verschiedenen Empfindlichkeit der Platten verschiedener Firmen.

Konstitution. — Zu S. 45, Z. 18 v. u. — S. auch J. Meyer (*J. prakt. Chem.* [2] **72**, (1905) 278).

Physiologische Wirkung und Verwendung. — Zu S. 46, Z. 6 v. o. — Durch die Einatmung von O_3 wird das Lungengewebe geschädigt (geätzt) und der respiratorische Stoffwechsel, besonders die Sauerstoffaufnahme vorübergehend geändert. C. Bohr u. V. Maar (*Skand. Arch. Phys.* **16**, 41; *C.-B.* **1905**, I, 945). — O. Spitta (*Mittlgg. a. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasservers. u. Abwässerbeseit.* **1904**, Heft 4, 176 nach *C.-B.* **1904**, II, 1579) konnte durch O_3 eine komplette Abtötung der Larven von Ankylostomum duodenale nicht erreichen, obgleich die Ozonisierung auf $^1/_2$ Stunde ausgedehnt wurde und auf 1 l W. die beträchtliche Menge von 4015 mg O_3 zur Einwirkung kam. — Ueber die Wirkung des O_3 auf keimende Körner: Micheels u. De Heen (*Bull. Acad. Belg.* **1906**, 364; *C.-B.* **1906**, II, 805). — Die physiologischen Wirkungen des O_3 wurden neuerdings von W. Sigmund (*C.-B. Bakteriol.* II, **14**, 400, 494, 627; *C.-B.* **1905**, II, 839) an Enzymen, Bakterien, niederen Pflanzen und Tieren geprüft. Die Resultate decken sich im allgemeinen mit den früheren Beobachtungen. Zum Sterilisieren von Milch ist O_3 nicht geeignet. Sigmund. — Ueber die sterilisierende Wirkung des O_3 s. auch H. de la Coux (*Rev. générale de Chim. pure et appl.* **8**, 125; *C.-B.* **1905**, I, 1298), Sénéquier u. Le Baron (*Rev. générale de Chim. pure et appl.* **8**, 225; *C.-B.* **1905**, II, 909); Labbé (*Rev. générale de Chim. pure et appl.* **8**, 387; *C.-B.* **1906**, I, 695).

Zu S. 46, Z. 23 v. o. — Ueber die Verwendung von O_3 zur Sterilisation von Trinkwasser: Van Waegeningh (*Pharm. Weekblad* **42**, 341; *C.-B.* **1905**, I, 1664); K. Schreiber (*Mittlgg. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasservers. u. Abwässerbeseit.* **1906**, Heft 6, 60; *C.-B.* **1906**, I, 610); Le Baron u. Sénéquier (*Rev. générale de Chim. pure et appl.* **9**, 45; *C.-B.* **1906**, I, 950); C. Eijkman (*C.-B. Bakteriol.* I, **40**, 155; *C.-B.* **1906**, I, 489). — Verfahren zur Behandlung von Fll. mit Ozon: E. Fischer (*D. R.-P.* 158603 (1903); *C.-B.* **1905**, I, 912).

Die Benutzung von O_3 zum Bleichen von Mehl bedingt eine starke Schädigung der Backfähigkeit. K. Brahm (*Z. f. Unters. Nahr.-Genussm.* **8**, (1904) 669; *C.-B.* **1905**, I, 113); vgl. auch Balland (*Compt. rend.* **139**, (1904) 822; *C.-B.* **1905**, I, 114). — Verwendung zur Darst. von Kampher durch Oxydation von Borneol oder Isoborneol mit Ozon: *Chem. Fabrik auf Aktien* (vorm. E. Schering) (*D. R.-P.* 161306 (1904); *C.-B.* **1905**, II, 180).

Ueber die Verwendung des O_3 zur quantitativen Analyse: Jannasch u. Gottschalk (*Ber.* **37**, (1904) 3111; *J. prakt. Chem.* [2] **73**, (1906) 497; *C.-B.* **1904**, II, 1022; **1906**, II, 711).

Nachweis. — Zu S. 46, Z. 9 v. u. — Ueber den Nachweis des O_3 mittels Tetramethyldi-p-diaminodiphenylmethan (Tetramethylbasenpapier): Arnold (*Ber.* **35**, (1902) 1324; **39**, (1906) 1528); F. Fischer u. Marx (*Ber.* **39**, (1906) 2555; *C.-B.* **1906**, II, 846). — Ueber den Ozonnachweis mittels Silber: H. Thiele (*Z. öffentl. Chem.* **12**, 11; *C.-B.* **1906**, I, 594). —

Molinari u. Soncini (*Ber.* **39**, (1906) 2735) verwenden zur Best. von O_3 in Gasen Oleïn als Absorptionsmittel; seine Gewichtszunahme entspricht der absorbierten Menge O_3. S. dazu: Fenaroli (*Gazz. chim. ital.* **36**, II, 292; *C.-B.* **1906**, II, 1521) u. Th. Weyl (*Ber.* **39**, (1906) 3347). —

Eine kritische Prüfung der Methoden zur quantitativen Bestimmung des Ozons: Treadwell u. Anneler (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 86; *C.-B.* **1906**, I, 159, 396).

Die atmosphärische Luft.

Zusammensetzung. — Zu S. 51, Z. 17 v. u. — Zur chemischen und geologischen Geschichte der Atmosphäre: J. STEVENSON (*Phil. Mag.* [6] **9**, (1905) 88; [6] **11**, (1906) 226; *C.-B.* **1905**, I, 401; **1906**, I, 813).

Kohlensäuregehalt. — Zu S. 56, Z. 25 v. o. — LEGENDRE (*Compt. rend.* **143**, (1906) 526; *C.-B.* **1906**, II, 1690) hat an 14 verschiedenen Punkten auf dem offenen Meere in der Höhe der Küste der Bretagne die Seeluft auf ihren Gehalt an CO_2 untersucht und im Mittel 35.5 Liter CO_2 in 100 cbm Luft gefunden.

Gehalt an Wasserstoff und anderen brennbaren Gasen. — Zu S. 58, Z. 16 v. u. — Zu den Untersuchungen GAUTIER's über den Methangehalt der Luft s. auch W. OMELIANSKI (*C.-B. Bakteriol.* II, **15**, 673; *C.-B.* **1906**, I, 1034).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 61, Z. 10 v. u. — Ueber die Kompressibilität der Luft bei Drucken zwischen 1 und $^1/_2$ Atmosphäre: LORD RAYLEIGH (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 705; *C.-B.* **1905**, II, 1004).

Zu S. 61, Z. 2 v. u. — Der Ausdehnungskoeffizient der Luft zwischen 0° und 1066° beträgt 0.0036643. JAQUEROD u. PERROT (*Arch phys. nat.* [4] **20**, (1905) 506; *C.-B.* **1906**, I, 181).

Ionisation und Leitfähigkeit. — Zu S. 63, Z. 10 v. o. — E. BLOCH (*Ann. Chim. Phys.* [8] **4**, (1905) 25; *C.-B.* **1905**, I, 491); P. LANGEVIN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 232; *C.-B.* **1905**, I, 648); P. LANGEVIN u. MOULIN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 305; *C.-B.* **1905**, I, 789); A. WOOD (*Phil. Mag.* [6] **9**, (1905) 550; *C.-B.* **1905**, I, 1294); J. BORGMANN (*J. russ. phys. Ges.* **37**, *physik. Teil*, 77; *C.-B.* **1905**, II, 380); LE CADET (*Compt. rend.* **141**, (1905) 925; *C.-B.* **1906**, I, 172); BRAGG (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 617; *C.-B.* **1906**, I, 1813); H. GEITEL (*Ber. dtsch. physik. Ges.* **4**, (1906) 23; *Naturw. Rdsch.* **21**, (1906) 221; *C.-B.* **1906**, I, 1080, 1772); BRAGG u. KLEEMANN (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 466; *C.-B.* **1906**, I, 1523); MACHE u. RIMMER (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 617; *C.-B.* **1906**, II, 1237). — Ueber die Ionisation und Leitfähigkeit der Luft, welche sich in Berührung mit oxydierbaren Substanzen befindet: JORISSEN u. RINGER (*Chem. Weekblad* **2**, 19; **3**, 331; *Ber.* **39**, (1906) 2090; *C.-B.* **1905**, I, 1774; **1906**, II, 88, 295); SCHENK, MIHR u. BANTHIEN (*Ber.* **39**, (1906) 1506; *C.-B.* **1906**, I, 1774).

Zu S. 63, Z. 12 v. o. — Ueber den Ionengehalt und die Radioaktivität der Luft auf dem großen Ozean: LINCKE (*Ges. Wiss. Götting.* **1906**, 490; *C.-B.* **1907**, I, 841).

Flüssige Luft. — Zu S. 63, Z. 20 v. u. — Ueber die LINDE'schen Apparate zur Verflüssigung der Luft s. d. Bd., S. 7; ferner: R. PICTET (*D. R.-P.* 162702 (1901) und 169359 (1900); *C.-B.* **1905**, II, 1478; **1906**, I, 1637). — Zur Technik der Luftverflüssigung: COTTRELL (*J. of Phys. Chem.* **10**, 264; *C.-B.* **1906**, II, 486), BRADLEY u. FENWICK (*J. of Phys. Chem.* **10**, 275; *C.-B.* **1906**, II, 486), G. CLAUDE (*Compt. rend.* **141**, (1905) 762; **142**, (1906) 1333; **143**, (1906) 583; *C.-B.* **1906**, I, 174; **1906**, II, 295, 1708; *D. R.-P.* 173276 (1903); *C.-B.* **1906**, II, 934); R. MEWES (*D. R.-P.* 174362 (1904); *C.-B.* **1906**, II, 1700). — Zur Geschichte und Theorie der Verflüssigung der Luft: R. PICTET (*Physikal. Z.* **6**, (1905) 785; *C.-B.* **1906**, I, 8).

Zu S. 63, Z. 14 v. u. — Ueber Sammel- und Transportbehälter für fl. Luft: *D. R.-P.* 161362 (1902); *C.-B.* **1905**, II, 185.

Zu S. 64, Z. 31 v. o. — Ueber die isotherme Destillation von fl. N und O (und von fl. Ar und O) s. J. K. H. INGLIS (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 640; *C.-B.* **1906**, I, 1815).

Dichte der fl. Luft. — Zu S. 64, letzte Zeile. — Ueber die Dichten von fl. O und seinen Mischungen mit fl. Stickstoff: INGLIS u. COATES (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 146; *C.-B.* **1906**, II, 487).

Verwendung. — Zu S. 65, Z. 16 v. o. — Ueber die Verwendung fl. Luft zur Herstellung hoher Vakua: CLAUDE u. LÉVY (*Compt. rend.* **142**, (1906) 876; *C.-B.* **1906**, I, 1725).

WASSERSTOFF.

Gasförmiger Wasserstoff. — *Darstellung.* — Zu S. 68, Z. 4 v. u. — Einen Trog zur Darst. von H (und O) durch Elektrolyse von Wasser: VAREILLE (*D. R.-P.* 178123 (1905); *C.-B.* **1906**, II, 1744).

Zu S. 69, Z. 6 v. u. — Einen Ofen zur Darst. von H durch Einw. von Wasserdampf auf Fe empfehlen ELWORTHY u. WILLIAMSON (*D. R.-P.* 164721 (1902); *C.-B.* **1905**, II, 1649).

Zu S. 70, Z. 8 v. o. — Zinkgranalien, die man einige Zeit in einer Lsg. von $CoCl_2$ hat liegen lassen, der man einige Tropfen H_2SO_4 zugesetzt hat, geben schon mit wenig konz. H_2SO_4 eine gleich zu Anfang kräftige Entw. von Wasserstoff. H. REBENSTORFF (*Z. physik.-chem. Unterr.* **18**, 290; *C.-B.* **1905**, II, 1305).

Zu S. 71, Z. 6 v. u. — Apparat zur Entw. von H aus Zn und H_2SO_4: STEIGER (*Z. chem. Apparatenkunde* **1**, (1906) 752; *C.-B.* **1907**, I, 522), FORD (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 793; *C.-B.* **1906**, II, 481).

Wassergas. — Zu S. 74, Z. 2 v. o. — Ueber den Einfluß des Wasserdampfes auf die Reduktion des CO_2 durch Kohlenstoff: BOUDOUARD (*Compt. rend.* **141**, (1905) 252; *C.-B.* **1905**, II, 760). — Ueber die Einwirkungsgeschwindigkeit des O, CO_2 und Wasserdampfes auf Kohlenstoff: P. FARUP (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 276; *C.-B.* **1906**, II, 1234). — Ueber die Einw. von CO auf H_2O und von H auf CO_2 bei Rotglut: A. GAUTIER (*Compt. rend.* **142** (1906) 1382; *C.-B.* **1906**, II, 425).

Zu S. 74, Z. 20 v. u. — Ueber die Verwendung des Wassergases zur Erzeugung von Methan nach: $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$: ELWORTHY u. WILLIAMSON (*D. R.-P.* 161666 (1902); *C.-B.* **1905**, II, 1000). — A. FRANK (*D. R.-P.* 174324 (1905) u. 177703 (1903); *C.-B.* **1906**, II, 1090, 1743) schlägt zur Darst. von reinem H vor, Wassergas in möglichst trockenem Zustande bei etwa 300° über Calciumkarbid zu leiten, wodurch CO, CO_2 und N absorbiert werden sollen.

Physikalische Eigenschaften des gasförmigen Wasserstoffs. — *Litergewicht und Dichte.* — Zu S. 75, Z. 16 v. u. — Die Dichte von H bezogen auf $O_2 = 32$ ist bei Atmosphärendruck 2.0149 (16°), bei sehr geringem Druck 2.0173. LORD RAYLEIGH (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 705; *C.-B.* **1905**, II, 1004).

Thermisches Verhalten. — Zu S. 75, letzte Zeile. — A. W. WITKOWSKI (*Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1905**, 305; *C.-B.* **1905**, II, 1774) gibt eine Tabelle, aus der die Werte des Ausdehnungskoeffizienten des H bei Tempp. von +100° bis −212° unter konstantem Druck (von 1 bis 60 Atm.) ersichtlich sind.

Elektrochemisches. — Zu S. 76, Z. 18 v. u. — Ueber die Wirkung des H auf die Entladung von Elektrizität aus heißem Platin: RICHARDSON (*Proc. Cambridge Philos. Soc.* **13**, 192; *C.-B.* **1906**, I, 898).

Optische Eigenschaften; Spektrum. — Zu S. 77, Z. 14 v. u. — Der Brechungsindex des H im Ultrarot (8.69 μ) bei 0° und 760 mm beträgt 1.0001373. J. KOCH (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 658; *C.-B.* **1905**, II. 879).

Zu S. 77, letzte Zeile. — Nach L. JANICKI (*Ann. Phys.* [4] **19**, (1906) 36; *C.-B.* **1906**, I, 644) ist die rote Wasserstofflinie doppelt.

Zu S. 79, Z. 6 v. o. — J. STARK (*Ges. Wiss. Götting.* **1905**, 459; *C.-B.* **1906**, I, 891). — Ueber den spektroskopischen Nachweis sehr geringer Mengen von H (bis zu 7×10^{-14} mg) in GEISSLER'schen Röhren: EMICH (*Ber. Wien. Akad.* **109**, II a (1900) 411). — Ueber die Selbstumkehrung der Wasserstofflinien in GEISSLER'schen Röhren: R. W. WOOD (*Physikal. Z.* **7**, 926; *C.-B.* **1907**, I, 932).

Löslichkeit des Wasserstoffgases. — Zu S. 79, Z. 25 v. o. — L. W. WINKLER (*Z. physik. Chem.* **55** (1906) 344; *C.-B.* **1906**, I, 1594).

Zu S. 79, Z. 27 v. u. — Löslichkeit des H in wss. Lsgg.: HÜFNER (*Z. physik. Chem.* **57**, (1906) 611; *C.-B.* **1907**, I, 446).

Diffussionsvermögen. — Zu S. 80, Z. 12 v. u. — Ueber die Diffusion von naszierendem H durch Eisen: A. WINKELMANN (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 589; *C.-B.* **1905**, II, 879).

Zu S. 80, Z. 4 v. u. — Bemerkungen zu der Abhandlung von RICHARDSON, NICOLL u. PARNELL: WINKELMANN (*Ann. Phys.* [4] **19**, (1906) 1045; *C.-B.* **1906**, I, 1525).

Zu S. 81, Z. 2 v. o. — Ueber die Diffusion von elektrolytisch entwickeltem H durch Palladium. A. LESSING (*Ber. physikal. Ges.* **4**, 569; *C.-B.* **1907**, I, 932).

Zu S. 81, Z. 10 v. o. — S. auch JAQUEROD u. PERROT (*Arch. phys. nat.* [4] **20**, (1905) 128; *C.-B.* **1905**, II, 958). — Aus gewöhnlichem Glas diffundiert H bei 525 bis 550° in 1 Stde. nicht, bei 575—600° in 2 Stdn. zu 1.7 %, bei 600—650° in 1 Stde. zu 15 %. Aus Jenaer Glas entweicht H bei 700° in $^1/_2$ Stunde zu 10 %. BERTHELOT (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1286; *C.-B.* **1905**, II, 1).

Einschliessung des Wasserstoffs durch Metalle. — Zu S. 84, Z. 12 v. o. — Ueber die Widerstandsänderung von Pd-Drähten bei der Okklusion von Wasserstoff: F. FISCHER (*Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 503; *C.-B.* **1906**, II, 395).

Zu S. 87, Z. 6 v. o. — Reiner Tantaldraht nimmt beim Erhitzen auf Rotglut in einem langsamen Strom von reinem H bis zu etwa 0.3 %, bei Gelbglut (im Quarzrohr) etwa 0.4 % an Gewicht zu. Der in H geglühte Draht ist so spröde, daß er im Mörser pulverisiert werden kann, und besitzt kristallinische Struktur. Der elektrische Widerstand steigt bis auf das 2.1-fache. Beim Erhitzen im Vakuum entweicht die Hauptmenge des H bei Rotglut, etwa 0.1 % werden jedoch hartnäckig zurückgehalten. Erst wenn bei Weißglut Sintern des Drahtes eintritt, kann dieser Rest allmählich ausgetrieben werden. Völlige Befreiung von H gelingt erst durch andauerndes Schmelzen des Metalls. 0.1 % H sind wahrscheinlich chemisch gebunden und ca. 0.3 % H werden dann noch okkludiert. v. PIRANI (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 555; *C.-B.* **1905**, II, 883).

Zu S. 88, Z. 2 v. u. — Ueber die Oxydation des H durch H_2SO_4 nach: $H_2SO_4 + H_2 = 2H_2O + SO_2$: MILBAUER (*Z. physik. Chem.* **57**, 649; *C.-B.* **1907**, I, 932).

Chemische Eigenschaften des gasförmigen Wasserstoffs. Verhalten gegen Metalloxyde. — Zu S. 89, Z. 11 v. o. — Ueber die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs: CHAPMAN u. LAW (*Analyst.* **30**, (1905) 306; **31**, (1906) 3; *C.-B.* **1905**, II, 1573; **1906**, I, 784).

Zu S. 89, Z. 3 v. u. — C. PAAL u. K. AMBERGER (*Ber.* **38**, (1905) 2414).

Atomgewicht und Wertigkeit des Wasserstoffs. — Zu S. 90, Z. 6 v. u. — S. auch P. A. GUYE (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1241; *C.-B.* **1905**, II, 2).

Zu S. 90, Z. 4 v. u. — Das Mol.-Gew. des H, bezogen auf $O_2 = 32$, ist 2.0156 bei 400 bis 800 mm Hg. JAQUEROD u. SCHEUER (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1384; *C.-B.* **1905**, II, 95).

Flüssiger Wasserstoff. — *Kritische Temperatur und kritischer Druck.* — Zu S. 93, Z. 14 v. o. — Der krit. Druck beträgt 13.4 bis 15 Atm., je nachdem man das Erscheinen oder das Verschwinden des Meniskus berücksichtigt. Benützt man den Kp. des H = —252.5° zur Aichung des Widerstandsthermometers, so ergibt sich die krit. Temperatur des H zu —240.8°. OLSZEWSKI (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 986; *C.-B.* **1905**, II, 1222).

Dichte. — Zu S. 94, Z. 19 v. o. — Aus den experimentellen Daten DEWAR's berechnet HANSSEN (*Chem. N.* **92**, (1905) 172; *C.-B.* **1905**, II, 1406), daß bei 20.5° abs. 1 Vol. fl. H = 779.816 Vol. gasförmigen H ist, bei 13.1° abs. 1 Vol. fester H = 850.077 Vol. gasförmigen H; ferner, daß 1 l fl. H bei 20.5° abs. 69.69216 g wiegt, 1 l fester H bei 13.1° abs. 75.97138 g. —

Wasser. H_2O.

Bildung aus Knallgas. — Zu S. 95, Z. 8 v. u. — K. G. FALK (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1527; *C.-B.* **1906**, II, 1803) fand für die Explosionstempp. von Knallgasgemischen folgende Zahlen:

Gasgemisch.	Temperatur Kleinerer Apparat	Temperatur Großer Apparat
$4H_2 + O_2$	874° abs.	893° abs.
$2H_2 + O_2$	811° „	819° „
$H_2 + O_2$	786° „	796° „
$H_2 + 2O_2$	—	808° „
$H_2 + 4O_2$	—	849° „

Ueber die Entzündlichkeit von Knallgasmischungen: EMICH (*Monatsh.* **18**, (1897) 6; **19**, (1898) 299; **21**, (1900) 1061; *C.-B.* **1897**, I, 843; **1898**, II, 746; **1901**, I, 436).

Einwirkung von festen Körpern auf die Knallgasmischung. — Zu S. 97, Z. 18 v. o. — Ein elektrisch erhitzter dünner Pt-Draht ruft auch bei niedrigen Drucken eine Vereinigung von H und O hervor. Die Wirkung tritt beim allmählichen Erwärmen plötzlich auf und verschwindet ebenso plötzlich beim Abkühlen. Bei Drucken von 40 bis 2 mm Hg begann die Vereinigung unabhängig vom Druck bei etwa 275°. Die Eigenschaft erhitzten Platins, von 160° an negative Ionen auszusenden, ist die Ursache seiner katalytischen Wirkung. P. J. KIRKBY (*Phil. Mag.* [6] **10**, (1905) 467; *C.-B.* **1905**, II, 1311).

Zu S. 99, Z. 25 v. o. — Ueber die Vereinigung von H und O in Berührung mit heißen Oberflächen: BONE u. WHEELER (*Proc. R. S. London* **77**, A (1906) 146; *C.-B.* **1906**, I, 898).

Einfluss von anderen Gasen auf die Entzündung des Knallgasgemenges durch feste Körper. — Zu S. 99, Z. 13 v. u. — Ueber den Einfluß von KW-Stoffen auf die Explosion von Knallgas: W. MISTELI (*J. Gasbel.* **48**, (1905) 802; *C.-B.* **1905**, II, 1075).

Wirkung von Radiumstrahlen usw. auf Knallgas. — Zu S. 102, Z. 3 v. o. — JORISSEN u. RINGER (*Ber.* **39**, (1906) 2093; *C.-B.* **1906**, II, 303) konnten nach 71 stündiger Einw. von Radiumemanation auf Knallgas (durch Glas hindurch) keine Vereinigung bemerken.

Zu S. 102, Z. 6 v. o. — EMICH (*Monatsh.* **21**, (1901) 1061; *C.-B.* **1901**, I, 436).

Allgemeines über Knallgas. — Zu S. 102, Z. 5 v. u. — Ueber die Temperatur der Knallgasflamme: GEIPERT (*J. f. Gasbel.* **49**, (1906) 437; *C.-B.* **1906**, II, 180).

Thermochemisches und Allgemeines über die Verbindung von H und O zu H_2O. — Zu S. 103, Z. 23 v. o. — THOMPSON (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 731; *C.-B.* **1906**, II, 296).

Demonstration der Wasserbildung bei der Verbrennung von Wasserstoff. — Zu S. 104, Z. 9 v. o. — J. LANG (*Z. physik.-chem. Unterr.* **18**, (1905), 202; *C.-B.* **1905**, II, 949).

Reindarstellung des Wassers. — Zu S. 104, Z. 3 v. u. — R. SELIGMANN (*Chem. N.* **93**, (1906) 26; *C.-B.* **1906**, I, 986).

Physikalische Eigenschaften des Wassers. — **Eis.** — Zu S. 106, Z. 6 v. o. — Bei 15000 Atm. Druck, welche den F. nach der Theorie unter —80° erniedrigen sollten, trat bei —80° kleine Verflüssigung ein. DEWAR (*Chem. N.* **91**, (1905) 216; *C.-B.* **1905**, I, 1689).

Zu S. 106, Z. 13 v. o. — PONTUS (*Journ. des Sc. Phys. et Chim. de M. de Fontenelle* **1833**; nach M. TRAUTZ (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 9) sah, daß Wasser bei sehr raschem Gefrieren einen glänzenden Lichtblitz aussendet.

Zu S. 106, Z. 16 v. o. — Die Schmelzwärme des Eises beträgt 79.2 Kal. A. LEDUC (*Compt. rend.* **142**, (1906) 46; *C.-B.* **1906**, I, 432), 79.61 Kal., BOGOJAWLENSKI (*Schriften d. Dorpater Naturf. Ges.* **13**, (1904) 1; *C.-B.* **1905**, II, 946).

Zu S. 106, Z. 31 v. o. — Der wahrscheinlichste Wert für die D. des Eises bei 0° ist 0.9176. A. LEDUC (*Compt. rend.* **142**, (1906) 149; *C.-B.* **1906**, I, 635). Eis schwimmt auf fl. O und sinkt ein in fl. N. Die D. des Eises bei der Temp. der fl. Luft ist D = 0.9299 (bezogen auf die Dichte des fl. O = 1.137). Von da bis 0° beträgt der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient 0.00008099; er ist $^1/_4$ von dem des W. zwischen 0° und 10°. Wahrscheinlich ist er bei noch niedrigeren Tempp. noch kleiner, und die obere Grenze der Dichte ist für 0° abs. 0.9368. J. DEWAR (*Chem. N.* 91, (1905) 216; *C.-B.* **1905**, I, 1689).

Kristallform. — Zu S. 107, Z. 26 v. o. — Ueber die Struktur des Gletschereises: G. QUINCKE (*Proc. Roy. Soc.* **76**, A, (1905) 431; *Ann. Phys.* [4] 18, (1905) 1; *C.-B.* **1905**, II, 1120, 1510).

Thermische Leitfähigkeit. — Zu S. 107, Z. 11 v. u. — CH. H. LEES (*Proc. Roy. Soc.* **74**, (1904) 337; *C.-B.* **1905**, I, 652). — Die spez. Wärme des Eises ist bis —78° = 0.463, von —78° bis —188° = 0.285, von —188° bis —252.5° = 0.146. J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **76**, A, (1905) 325; *C.-B.* **1905**, II, 529).

Nach BOGOJAWLENSKI (*Schriften d. Dorpater Naturf. Ges.* **13**, (1904) 1; *C.-B.* **1905**, II, 945) ist die spez. Wärme des Eises

bei	—50°	—45°	—40°	—35°	—30°	—25°	—20°	—15°	—10°
	0.395	0.405	0.415	0.427	0.440	0.455	0.475	0.500	—

Elastizität und innere Reibung. — Zu S. 107, Z. 7 v. u. — WEINBERG (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **38**. Physik. Teil 186, 250, 289, 329; *C.-B.* **1907**, I, 211). — Zu S. 107, Z. 5 v. u. — SLATOWRATSKI u. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 341; *C.-B.* **1905**, II, 1406). — Eis kann in der Nähe seines F. in Drahtform gepreßt werden, ebenso auch bei —80° unter 50 Tonnen Druck, es ist aber dann nicht durchsichtig. Bei der Temp. der

fl. Luft war diese Fähigkeit verschwunden. Dewar (*Chem. N.* **91**, (1905) 216; *C.-B.* **1905**, I, 1689).

Zu S. 108, Z. 10 v. o. — Ueber die Verunreinigungen des künstlichen Eises: G. Calvi (*Giorn. Farm. Chim.* **54**, 385; *C.-B.* **1905**, II, 1293).

Flüssiges Wasser. — Kompressibilität. — Zu S. 110, Z. 18 v. u. — K. Drucker (*Z. physik. Chem.* 52, (1905) 641; *C.-B.* **1905**, II, 964).

Farbe. — Zu S. 111, Z. 16 v. o. — W. Spring (*Arch. phys. nat.* [4] **20**, (1905) 101; *C.-B.* **1905**, II, 1046).

Optisches. Brechungsexponent. — Zu S. 111, Z. 19 v. u. — Gifford (*Proc. Roy. Soc.* **78**, A, 406; *C.-B.* **1907**, I, 526).

Oberflächenspannung. — Zu S. 111, Z. 8 v. u. — C. Forch (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 744; *C.-B.* **1905**, II, 874).

Elektrische Leitfähigkeit und Dissoziation. — Zu S. 112, Z. 17 v. u. — J. Walker (*Trans. Faraday Soc.* **1**, 3; *C.-B.* **1906**, II, 203); über das molekulare Leitvermögen: Blackman (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 237; *C.-B.* **1906**, I, 432). — Radiumemanation vermehrt die Leitfähigkeit des Wassers. U. Grassi (*Atti dei Linc.* [5] **14**, II, 281; *C.-B.* **1905**, II, 1151). Ueber die Wirkung von Becquerel-Strahlen auf die Leitfähigkeit des Wassers: Kohlrausch (*Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 87; *C.-B.* **1906**, II, 6).

Wasserdampf. Verdampfungswärme des Wassers. — Zu S. 113, Z. 14 v. o. — R. H. Hough (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **20**, (1905) 81; *C.-B.* **1905**, II, 1010). — J. B. Goebel (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 213; *C.-B.* **1905**, II, 1149) berechnet die Verdampfungswärme des W. bei 0° zu 589.50, die Sublimationswärme des Eises bei 0° zu 669.76. — Die Verdampfungswärme des W. beträgt

bei	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
	579.6	574.2	568.6	562.9	557.0	551.1	545.0	538.7 Kal.

F. Henning (*Ann: Phys.* [4] **21**, 849; *C.-B.* **1907**, I, 926).

Spez. Wärme des überhitzten Wasserdampfes. — Zu S. 113, Z. 26 v. o. — A. H. Peake (*Proc. Roy. Soc.* **76**, A. 185; *C.-B.* **1905**, II, 380), Knobloch u. Jakob (*Physikal. Z.* **6**, (1905) 801; *C.-B.* **1906**, I, 7). — Die mittlere spez. Wärme des überhitzten Wasserdampfes zwischen 0° und ϑ^0 ist: $c\vartheta = 0.4460\ (1 + 0.00\,009_6\vartheta)$. Holborn u. Henning (*Ann. Phys.* [4] **18**, (1905) 739; *C.-B.* **1906**, I, 314).

Zusammensetzung des Wassers. — Zu S. 114, letzte Zeile. — Mit einem Volum O verbinden sich bei 13° 2.00256 Vol. H, bei 0° 2.0029 Vol. H zu H_2O. Lord Rayleigh (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 705; *C.-B.* **1905**, I, 1004). — Ueber einen Vorlesungsversuch zur Demonstration der Zus. des Wassers: J. Thiele (*Ann.* **347**, (1906) 140; *C.-B.* **1906**, II, 742).

Molekulargrösse des Wassers. — Zu S. 115, Z. 11 v. o. — W. Southerland (*Phil. Mag.* [6] **1**, (1900); **12**, (1906) 1; *C.-B.* **1906**, II, 582).

Zu S. 115, Z. 16 v. o. — W. R. Bousfield (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 257; *C.-B.* **1905**, II, 1405).

Konstitution des Wassers. — Zu S. 115, Z. 22 v. u. — L. Henry (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 377).

Zersetzungen des Wassers. Dissoziation bei hohen Temperaturen. — Zu S. 116, Z. 7 v. o. — W. Nernst u. H. v. Wartenberg (*Z. physik. Chem.*

56, (1906) 513, 534; *C.-B.* **1906**, II, 1379, 1380) geben folgende Tabelle für den Dissoziationsgrad des Wasserdampfes bei verschiedenen Drucken P und abs. Tempp. T.

T	P = 10 Atm.	P = 1 Atm.	P = 0.1 Atm.	P = 0.01 Atm.
1000°	$1.39.10^{-5}$	$3.00.10^{-5}$	$6.46.10^{-5}$	$1.39.10^{-4}$
1500°	$1.03.10^{-2}$	$2.21.10^{-2}$	$4.76.10^{-2}$	0.103
2000°	0.273	0.588	1.26	2.70
2500°	1.98	3.98	8.16	16.6

Ferner: Nernst u. v. Wartenberg (*Ges. Wiss. Götting.* **1905**, 35; *C.-B.* **1905**, II, 290); Nernst (*Ges. Wiss. Götting.* **1906**, 1; *C.-B.* **1906**, II, 399); J. Langmuir (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1357; *C.-B.* **1907**, I, 6).

Verbindungen des Wassers. — Hydrate. — Zu S. 122, Z. 8 v. u. — Ueber die Zusammensetzung der Hydrate, welche von verschiedenen Elektrolyten in wss. Lsg. gebildet werden: Jones u. Chambers (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 189), Chambers u. Fraser (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 512), Jones u. Getman (*Am. Chem. J.* **27**, (1902) 433; *Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 244; *Phys. Rev.* **18**, (1904) 146; *Am. Chem. J.* **31**, (1904) 303; **32**, (1904) 308; *Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 385; *Ber.* **37**, (1904) 1511), Jones u. Basset (*Am. Chem. J.* **33**, (1905) 534), Jones (*J. Chimie physique* **3**, (1905) 455; *Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 231; **55**, (1906) 385; **57**, (1906) 244; *Am. Chem. J.* **34**, (1903) 290); W. Biltz (*Ber.* **37**, (1904) 3036; *Z. physik. Chem.* **56**, (1906) 463).

Physiologische Wirkungen des Wassers. — Zu S. 124, Z. 34 v. o. — Auch Th. Bokorny (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 687; *Pharm. C.-H.* **46**, (1905) 605; *C.-B.* **1905**, II, 503, 833) glaubt, daß zur Erklärung der öfter beobachteten Giftwirkung des destillierten W. nur minimale, nicht nachweisbare Spuren von Cu herangezogen werden können. — Nach A. Winckler (*Pharm. C.-H.* **46**, (1905) 615; *C.-B.* **1905**, II, 845) ist dest. W. nicht nur nicht giftig, sondern vielmehr ein ausgezeichnetes Heilmittel. Er empfiehlt Trinkkuren mit dest. W. zur Heilung vieler Krankheiten der Verdauungs- und Harnwege.

Wasserstoffperoxyd. H_2O_2.

Bildung. — Zu S. 128, Z. 6 v. u. — *Bei der Einwirkung elektrischer Effluvien auf Wasserdampf und Sauerstoff.* — Nernst (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 710; *C.-B.* **1905**, II, 1620) fand, daß bei der Funkenentladung durch ein Gemenge von Wasserdampf und O kein H_2O_2 nachgewiesen werden kann, offenbar, weil es beim Abkühlen praktisch vollständig zerfällt. Findlay (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 129; *C.-B.* **1906**, I, 990) erhielt dagegen bei der Entladung von Tesla-Strömen durch Luft und Wasserdampf etwas Kondenswasser, das mit Titanschwefelsäure eine deutliche Gelbfärbung gab.

Bildung bei langsamer Oxydation von Metallen. — Zu S. 129, Z. 32 v. o. — Dunstan, Jowett u. Goulding (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1548; *C.-B.* **1905**, II, 1777) halten es nach ihren Versuchen für wahrscheinlich, daß auch beim Rosten des Fe intermediär H_2O_2 auftritt. Dagegen konnten O. u. A. Dony (*C.-B.* **1906**, II, 203) hierbei solches nicht auf photographischem Wege nachweisen.

Bildung bei Verbrennungen. — Zu S. 129, Z. 5 v. u. — B. von H_2O_2 bei Knallgasexplosionen: W. Nernst (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 126; *C.-B.* **1905**, II, 12). Ueber die B. von H_2O_2 bei hohen Tempp.: Nernst (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 710; *C.-B.* **1905**, II, 1620). Ueber die gleichzeitige B. von H_2O_2, O_3 und NO bei Verbrennungen bzw. beim Erhitzen feuchter Luft s. die Arbeiten von Fischer u. Marx, sowie von Fischer u. Braehmer Nachtrag zu S. 37 u. 38).

Darstellung. — Zu S. 130, Z. 6 v. u. — S. auch *D. R.-P.* 165097 (1902); *C.-B.* **1905**, II, 1649.

Zu S. 132, Z. 20 v. o. — Ten Bosch (*Pharm. Weekblad* 42, 951; *C.-B.* **1906**, I, 8) hat in 1 l käufl. H_2O_2 128 mg As_2O_3 gefunden. — Das für medizinische Zwecke bestimmte H_2O_2 darf höchstens 1 ccm n.-KOH pro 100 ccm zur Neutralisation verbrauchen. Rumpel (*Ap. Ztg.* **20**, (1905) 984; *C.-B.* **1906**, I, 197).

Aufbewahrung. — Zu S. 132, Z. 28 v. o. — Nach Allain (*J. Pharm. Chim.* [6] **24**, (1906) 162; *C.-B.* **1906**, II, 1080) hält sich medizinisches H_2O_2 am besten, wenn es in gelben Gläsern und unter Zusatz von 1 % NaCl aufbewahrt wird. S. auch Lorenzen (*Pharm. C.-H.* **47**, (1906) 478; *C.-B.* **1906**, II, 402). — Ein Verfahren zum Haltbarmachen verd. wss. H_2O_2-Lsgg.: W. Heinrici (*D. R.-P.* 174190 (1904); *C.-B.* **1906**, II, 1096).

Eigenschaften. — Zu S. 134, Z. 28 v. u. — Ueber das elektrolytische Potential des H_2O_2 gegen Wasserstoff: Mazzucchelli u. Barbero (*Atti dei Linc.* [5] **15**, II, 35; *C.-B.* **1906**, II, 745).

Zu S. 134, Z. 7 v. u. — Zu Precht u. Otsuki s. noch: Otsuki (*J. Soc. Chem. Ind.* **24**, (1905) 575; *C.-B.* **1905**, II, 291); Precht u. Otsuki (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 236; *C.-B.* **1905**, II, 291). — Auch Padoa (*Atti dei Linc.* [5] **14**, II, 43; *C.-B.* **1905**, II, 600) ist der Ansicht, daß die Wirkung des H_2O_2 auf die photographische Platte nicht von einer Strahlung, sondern von der chemischen Einw. auf dieselbe herrührt. Schaltet man zwischen die Platte und das H_2O_2 eine Substanz ein, die das H_2O_2 zerstört, wie Pt-schwarz oder MnO_2, so wirkt das H_2O_2 nicht. Schließlich sprechen auch die Versuche von O. u. A. Dony (*C.-B.* **1906**, II, 203) dafür, daß die photographische Wirksamkeit des H_2O_2 rein chemischer Natur ist (vgl. oben).

Zu S. 134, Z. 5 v. u. — O. Stöckert (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 192; *C.-B.* **1905**, II, 96).

Konstitution. — Zu S. 135, Z. 8 v. u. — J. Meyer (*J. prakt. Chem.* [2] 72, (1905) 278).

Zersetzungen. — Zu S. 136, Z. 8 v. u. — Die Zersetzung des H_2O_2 folgt dem Geschwindigkeitsgesetz bimolekularer Reaktionen. Die Geschwindigkeitskonstante ist bei $270^0 = 3.6 \times 10^6$, bei $336^0 = 22 \times 10^6$. Die Zers. des H_2O_2 bei hohen Tempp. ist also eine momentane und deshalb kann nur bei ganz plötzlicher Abkühlung die B. von H_2O_2 aus H u. O nachgewiesen werden, z. B. bei dem bekannten Traube'schen Versuch (s. S. 129 unten). W. Nernst (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 710; *C.-B.* **1905**, II, 1620).

Zu S. 139, Z. 8 v. u. — HNO_2 wird durch H_2O_2 fast momentan und quantitativ in HNO_3 übergeführt. M. Busch (*Ber.* **39**, (1906) II, 1401; *C.-B.* **1906**, I, 1675).

Zu S. 139, Z. 3 v. u. — Auf gelben P wirkt H_2O_2 von 6 % und von 30 % erst bei etwa 60^0 ein unter B. von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff, H_3PO_3 und H_3PO_4. Viel energischer wirkt H_2O_2 auf amorphen und auf Schenck'schen P ein; erst bei Anwendung von etwa 8 % igem H_2O_2 ist die Einw. gefahrlos, bei höher prozentigem H_2O_2 aber äußerst stürmisch und von starker Wärmeentwicklung begleitet; es bildet sich dabei PH_3, H_3PO_3 und H_3PO_4. Die Rk. verläuft vielleicht nach: I. $3H_2O_2 + 2P = 2P(OH)_3$; II. $4P(OH)_3 = PH_3 + 3PO(OH)_3$. Th. Weyl (*Ber.* **39**, (1906) II, 1307).

Zu S. 141, Z. 22 v. o. — Riesenfeld (*Ber.* **38**, (1905) 3578, 4068; *Ber. naturf. Ges. Freiburg i. Br.* **17**, 1; *C.-B.* **1907**, I, 219); Mailhe (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1105).

Zu S. 142, Z. 19 v. u. — Bei der Einw. von H_2O_2 auf HgO bildet sich ein explosives Quecksilber„peroxydat", HgO_2. Bredig u. Antropow (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 581; *C.-B.* **1906**, II, 1039).

Zu S. 143, Z. 7 v. o. — Ueber die Einw. von ammoniakalischer H_2O_2-Lsg. auf Metalle (Cd, Cu, Fe, Zn, Ni): Hodgkinson u. Coote (*Chem. N.* **92**, (1905) 38; *C.-B.* **1905**, II, 809).

Ueber die Einw. von H_2O_2 auf $TiCl_3$: KNECHT u. HIBBERT (*Ber.* **38**, (1905) 3318; *C.-B.* **1905**, II, 1512).

Zu S. **143**, Z. 21 v. u. — Einw. von H_2O_2 auf Silbersalze: SHEPPARD (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 64; *C.-B.* **1906**, I, 1077).

Z. S. 143, Z. 14 v. u. — Ueber die Katalyse von H_2O_2 durch Pt und Hg: BREDIG u. TELETOW bzw. BREDIG u. v. ANTROPOW (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 581; *C.-B.* **1906**, II, 1039); G. SENTER (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 737; **53**, (1905) 604; *C.-B.* **1905**, II, 1010, 1656).

Zu S. 145, Z. 13 v. o. — Ueber die Zersetzung des H_2O_2 durch Enzyme: USHER u. PRIESTLEY (*Proc. Roy. Soc.* **77**, B. 369; *C.-B.* **1906**, I, 1441); durch Hefekatalase: A. BACH (*Ber.* **39**, (1906) 1664; *C.-B.* **1906**, II, 142), durch Diastase: VAN LAER (*Bull. Soc. Chim. Belgique* **19**, (1906) 337; *C.-B.* **1906**, I, 1795; *C.-B. Bakteriol.* II, **17**, 546; *C.-B.* **1907**, I, 389).

Zu S. 145, Z. 29 v. o. — A. HERLITZKA (*Atti dei Linc.* [5] **15**, II, 333).

Verbindungen des H_2O_2. — Zu S. 147, Z. 8 v. o. — Allgemeines über die Chemie der Persäuren: A. MAILHE (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1105; *C.-B.* **1905**, II, 1658).

Physiologische Wirkung. — Zu S. 147, Z. 30 v. o. — Ueber die bakterientötende und gärungshemmende Wirkung des H_2O_2: CHRISTIAN (*Hygien. Rdsch.* **16**, 409; *C.-B.* **1906**, II, 64); B. SCHMIDT (*Hygien. Rdsch.* **16**, 517; *C.-B.* **1906**, II, 145).

Zu S. 147, Z. 23 v. u. — Ueber die giftige Wirkg. des H_2O_2 auf lebende Zellen: TH. BOKORNY (*Pflüger's Arch.* **110**, 174; *C.-B.* **1906**, I, 62).

Zu S. 147, Z. 17 v. u. — Ueber die therapeutische Wirkg. des H_2O_2: JAUBERT u. ROBIN (*Rev. générale de Chim. pure et appl.* [7] 8, 163, 179; *C.-B.* **1905**, II, 99).

Verwendung. — Zu S. 147, Z. 6 v. u. — Zum Bleichen von Zuckersäften ist H_2O_2 nicht brauchbar. GAHRTZ (*Z. Ver. Rübenzuck.-Ind.* **1906**, 521; *C.-B.* **1906**, II, 284). — Ueber die Verwendung des H_2O_2 zum Raffinieren von Rohspiritus: PETERSEN-SCHEPELERN (*D. R.-P.* 170121 (1905); *C.-B.* **1906**, II, 182).

S. 148, Z. 7 von oben lies: *C.-B.* **1905**, I, 948 (statt *C.-Bl.* **1895**, I, 948).

Zu S. 148, Z. 8 v. o. — HETSCH (v. LEUTHOLD-*Gedenkschrift* **1906**, I: *C.-B.* **1906**, I, 1672). — Ueber die Verwendung des H_2O_2 als Desinfektionsmittel im Friseurgewerbe: HILGERMANN (*Arch. Hyg.* **54**, 40; *C.-B.* **1906**, I, 150).

Verwendung zur Konservierung von Milch. — Zu S. 148, Z. 15 v. o. — E. BAUMANN (*Münchn. med. Wchschr.* **52**, 1083; *C.-B. Bakteriol.* **15**, II, 639; *C.-B.* **1905**, II, 158; **1906**, I, 1039); LUKIN (*C.-B. Bakteriol.* II, **15**, 20, 165; *C.-B.* **1905**, II, 1039); EICHHOLZ (*Milchwirtschaftl. C.-B.* **1**, 500; *C.-B.* **1905**, II, 1813); SHERMAN, HAHN u. METTLER (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1060; *C.-B.* **1905**, II, 1191); ADAM (*J. Pharm. Chim.* [6] **23**, 273; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, 247; *C.-B.* **1906**, I, 1375, 1677); AMBERG (*J. Biolog. Chem.* **1**, 219; *C.-B.* **1906**, I, 1054); BANDINI (*C.-B. Bakteriol.* I, **41**, 271, 379, 474; *C.-B.* **1906**, II, 1136); MUCH u. RÖMER (*Berl. klin. Wochenschr.* **43**, 1004, 1041; *C.-B.* **1906**, II, 1859).

Zu S. 148, Z. 22 v. o. — Ueber die Verwendung von H_2O_2 zur künstlichen Erzeugung der beim natürlichen Altern des Holzes entstehenden Färbung: KORNMANN (*D. R.-P.* 164892 (1904); *C.-B.* **1906**, I, 112).

Verwendung als Reagenz. — Zu S. 148, Z. 27 v. o. — Zur quantitativen Trennung der Halogene: JANNASCH u. ZIMMERMANN (*Ber.* **39**, (1906) I, 196; IV, 3655; *C.-B.* **1906**, I, 703; **1907**, I, 64). — Zur Best. von Formaldehyd: HAYWOOD u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1183; *C.-B.* **1905**, II, 1388). — Zur Best. des Mangans: ED. DONATH (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 698; *C.-B.* **1905**, II, 1386). — Zum Nachweis von Blut: SCHAER (*Pharm. C.-H.* **46**, (1905) 568; *C.-B.* **1905**, II, 574).

Nachweis und Bestimmung des H_2O_2. — Zu S. 148, Z. 23 v. u. — FRIEND (*Proc. Chem. Soc.* **21**, (1905) 185; *J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1367; *C.-B.* **1905**, II, 354, 1513). — MATHEWSON u. CALVIN (*Am. Chem. J.* **36**, 113; *C.-B.* **1906**, II, 1082). — Ueber die Prüfung von H_2O_2 auf Reinheit: SCHMATOLLA (*Pharm. Ztg.* **50**, 640; *C.-B.* **1905**, II, 705).

HELIUM, ARGON, NEON, KRYPTON, XENON.

Helium.

Vorkommen. In Mineralien. — Zu S. 151, Z. 32 v. o. — Nach MOSS (*Trans. Roy. Dublin. Soc.* [2] 8, 153; *C.-B.* **1906**, II, 972) wird ein Teil (etwa 1.11 bis 1.17 %) des ganzen beim Schmelzen mit $KHSO_4$ freiwerdenden Heliumgehaltes schon beim Mahlen von Joachimsthaler Pechblende im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. entwickelt. — Nach TRAVERS (*Nature* **71**, 248; *C.-B.* **1906**, II, 1455) befindet sich das He in Mineralien als Produkt radioaktiver Vorgänge (s. Bildung, ds. Bd. S. 152) in Form einer übersättigten festen Lösung.

In Mineralwässern usw. — Zu S. 151, Z. 14 v. u. — Ueber das Vorkommen von He in warmen isländischen Quellen: PRYTZ u. THORKELSSON (*Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1905**, 317; *C.-B.* **1905**, II, 1570). — He (und Ar) in den Gasteiner Thermalquellen: EWERS (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 224; *C.-B.* **1906**, I, 1319). — 100 ccm Gesamtgas der Quelle von Eaux-Bonnes enthielten 0.613 % He, von Saint-Honoré 0.91 %, von Néris 1.06 % und von Maizières sogar 5.34 % He. MOUREU u. BIQUARD (*Compt. rend.* **143**, (1906) 795; *C.-B.* **1907**, I, 500). S. auch MOUREU (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1155; *C.-B.* **1906**, II, 156).

Bildung. — Zu S. 152, Z. 9 v. u. — Weitere Versuche von HIMSTEDT u. MEYER (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 1005; *C.-B.* **1905**, II, 1221) ergaben gleichfalls, daß He sich tatsächlich aus Radiumemanation neu bildet. — Auch A. DEBIERNE (*Compt. rend.* **141**, (1905) 383; *C.-B.* **1905**, II, 881) fand die Angaben RAMSAY's u. SODDY's über die B. von He aus $RaBr_2$ bestätigt; er fand ferner, daß auch Aktiniumsalze, die völlig von Ra befreit worden waren, neben H und O Helium entwickeln. In den Spektren der entwickelten Gase wurden aber auch noch Linien beobachtet, die keinem Spektrum bekannter Gase angehören. — Einen einfachen Nachweis von He aus $RaBr_2$ gibt F. GIESEL an: (*Ber.* **38**, (1905) 2299; *C.-B.* **1905**, II, 448).

Zu S. 152, Z. 7 v. u. — RUTHERFORD (*Phil. Mag.* [6] **10**, (1905) 290; *C.-B.* **1905**, II, 957); CROOKES (*Chem. N.* **94**, (1906) 144; *C.-B.* **1906**, II, 1234).

Darstellung. — Zu S. 153, Z. 8 v. u. — Ueber die Darst. von He aus Luft durch Absorption mittels Holzkohle bei tiefer Temp.: J. DEWAR (*D. R.-P.* 169514 (1905); *C.-B.* **1906**, I, 1636). — JAQUEROD u. PERROT (*Compt. rend.* **144**, (1907) 135; *C.-B.* **1907**, I, 690) gewinnen reines He aus Cleveïtgas, indem sie das Gasgemenge nach Zusatz von ca. 5 % O (zur Verbrennung des H) bei ca. 1100° durch Quarzglas filtrieren. He diffundiert durch das Quarzglasrohr hindurch, während die übrigen Gase darin zurück-

bleiben. — Ueber die Darst. und Reinigung des He s. auch P. Ewers (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 781; *C.-B.* **1905**, II, 1307).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 154, Z. 11 v. u. — Kompressibilität des He: Jaquerod u. Scheuer (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1384; *C.-B.* **1905**, II, 95).

Verflüssigung. — Zu S. 155, Z. 2 v. o. — Nach Olszewski (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 994; *C.-B.* **1905**, II, 1221) ist es sehr unsicher, ob man jemals imstande sein wird, das He zu verflüssigen. Selbst bei einer Temp. von 1.7° abs. war keine Verflüssigung zu beobachten.

Viskosität. — Zu S. 155, Z. 14 v. o. — Ueber den Koeffizienten der inneren Reibung: P. Tänzler (*Ber. Dtsch. physik. Ges.* **4**, (1906) 222; *C.-B.* **1906**, II, 487).

Diffusion. — Z. S. 155, Z. 23 v. o. — He diffundiert durch Porzellan bei hohen Tempp. wie durch Quarz. Jaquerod u. Perrot (*Arch. phys. nat.* [4] **20**, (1905) 128; *C.-B.* **1905**, II, 959).

Spektrum. — S. 156, Z. 14 v. u. — Ueber das Spektrum von He aus $RaBr_2$: F. Giesel (*Ber.* **39**, (1906) 2244). — Ueber den spektroskopischen Nachweis sehr kleiner Mengen He (bis zu $^1/_{2000}$ cmm $= 10^{-10}$ g He): F. Soddy (*Proc. Roy. Soc.* **78**, A. 429; *C.-B.* **1907**, I, 790).

Löslichkeit. — Zu S. 156, Z. 2 v. u. — Nach L. W. Winkler (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 344; *C.-B.* **1906**, I, 1594) dürften die Zahlen von Estreicher unrichtig sein, da sie unwahrscheinliche Werte ergeben.

Verbindungen. — Zu S. 157, Z. 6 v. u. — Weitere Versuche über das chemische Verhalten des Heliums: Cooke (*Proc. Roy. Soc.* **77**, A, 148; *Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 537; *C.-B.* **1906**, I, 897).

Verwendung. — Zu S. 158, Z. 9 v. o. — In Platiniridiumgefäßen läßt sich He auch bei hohen Tempp. (640 bis 1420°) als thermometrische Substanz verwenden: E. Dorn (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 312; *C.-B.* **1906**, I, 1645).

Argon, Neon, Krypton, Xenon.

Vorkommen des Argons. — *In Mineralien.* — Zu S. 159, Z. 10 v. u. — Kitchin u. Winterson (*J. Chem. Soc.* **89**, 1568; *C.-B.* **1907**, I, 291) erhielten aus 100 g Malakon von Hitteroe beim Erhitzen mit $KHSO_4$ 0.00504 g Ar u. 0.00017 g He.

Zu S. 159, Z. 5 v. u. — Nach Boltwood (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **20**, (1905) 253; *C.-B.* **1905**, II, 1487) entsteht Ar möglicherweise bei der Zersetzung radioaktiver Elemente.

In Mineralwässern, Quellgasen usw. — Zu S. 160, Z. 20 v. o. — In den Gasen warmer isländischer Quellen: Prytz u. Thorkelsson (*Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1905**, 317; *C.-B.* **1905**, II, 1570); in den Gasteiner Thermalquellen: Ewers (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 224; *C.-B.* **1906**, I, 1319). — Moureu (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1155; *C.-B.* **1906**, II, 156) fand in den Gasen von 43 Thermalquellen stets Argon (in 39 Fällen neben He).

Vorkommen des Neons. — Zu S. 160, Z. 28 v. u. — Moureu u. Biquard (*Compt. rend.* **143**, (1906) 180; *C.-B.* **1906**, II, 661) fanden in den Gasen von 22 Thermalquellen Neon.

Vorkommen von Krypton. — Zu S. 160, Z. 23 v. u. — In einigen der von Moureu u. Biquard (*Compt. rend.* **143**, (1906) 795; *C.-B.* **1907**, I, 500) untersuchten Quellgase, besonders in denen von Maizières war Krypton spektroskopisch nachzuweisen.

Darstellung von Ar usw. — Zu S. 161, Z. 31 v. o. — Guntz u. Bassett (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 404; *C.-B.* **1906**, II, 490) verwenden bei der Darst. von Ar met. Ca zur Absorption des Stickstoffs.

Zu S. 162, Z. 26 v. o. — Ueber die Darst. von Ar, Ne, Kr und Xe aus Luft durch Absorption mittels Holzkohle bei tiefer Temperatur: Dewar (*D. R.-P.* 169514 (1905); *C.-B.* **1906**, I, 1636). — Ueber die Reindarstellung von Ne, Kr und Xe aus dem Verdampfungsrückstande der fl. Luft mit Hilfe der Absorptionsfähigkeit von Holzkohle bei tiefer Temperatur: Valentiner u. Schmidt (*Ber. Berl. Akad.* **1905**, 816; *Ann. Phys.* [4] **18**, (1905) 187; *C.-B.* **1905**, II, 952, 1622).

Physikalische Eigenschaften des Argons. Atomgewicht. — Zu S. 162, Z. 8 v. u. — Guye (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1241; *C.-B.* **1905**, II, 2).

S. 163, Z. 2 v. o. — Kompressibilität des Argons: Lord Rayleigh (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 705; *C.-B.* **1905**, II, 1004).

Verflüssigung des Argons. — Zu S. 163, Z. 22 v. o. — Ueber die isotherme Destillation von Argon-Sauerstoffgemischen: Inglis (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 640; *C.-B.* **1906**, I, 1815).

Zähigkeit der Argons. — Zu S. 163, Z. 14 v. u. — Ueber den Koeffizienten der inneren Reibung: Tänzler (*Ber. Dtsch. physik. Ges.* **4**, (1906) 222; *C.-B.* **1906**, II, 487).

Löslichkeit des Argons in Wasser. — Zu S. 165, Z. 13 v. o. — L. W. Winkler (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 344; *C.-B.* **1906**, I, 1594).

Natur des Xenon. — Zu S. 167, letzte Zeile. — Xenon scheint kein elementares Gas, sondern ein Gemisch solcher zu sein. Wahrscheinlich enthält die Atmosphäre noch ein bisher unbekanntes Gas mit hohem Atomgewicht. R. Schmidt (*Ber. Dtsch. physikal. Ges.* **4**, (1906) 277; *C.-B.* **1906**, II, 849).

W. Prandtl.

STICKSTOFF.

Darstellung und Bildung. — Zu S. 170, Z. 10 v. o. — G. A. Hulett (*J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 1415; *C.-B.* **1906**, I, 120) beschreibt eine Vorrichtung zur Isolierung des N durch Ueberleiten von Luft und H über rotglühendes Cu. Der überschüssige H wird mittels CuO verbrannt.

Zu S. 170, Z. 22 v. u. — Mehr oder minder reiner N läßt sich auch durch Fraktionieren von fl. Luft erhalten. R. P. Pictet (*D. R.-P.* 169564 (1900); *C.-B.* **1906**, I, 1637) bringt fl. Luft durch Beheizung mit atmosphärischer Luft, welche ihrer Verflüssigung nahe, zur fraktionierten Vergasung. Es entwickeln sich zuerst sehr stickstoffreiche, sauerstoffarme Gase. — G. Claude (*Compt. rend.* **141**, (1905) 832; *C.-B.* **1906**, I, 175) beschreibt einen Apparat zur vollständigen Trennung des N vom O durch wiederholte Rektifikation von fl. Luft. — Derartig gewonnener N kommt, auf ca. 100 Atmosphären komprimiert, in leidlich reinem Zustand in den Handel (Sauerstoffwerke Berlin). —

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 172, Z. 11 v. u. — 1 l N wiegt bei 0° und 760 mm 1.25045 g, bei 1067.4° (F. des Au) und 760 mm Druck 0.25451 g. A. Jaquerod u. F. L. Perrot (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1542; *C.-B.* **1905**, II, 197).

Zu S. 173, Z. 18 v. o. — Das Molekularvolumen des N berechnet sich für 0° (absolut) zu 25.5. J. Dewar (*Chem. N.* 91, (1905) 216; *C.-B.* **1905**, I, 1689).

Zu S. 173, Z. 20 v. o. — Ueber die Molekulargröße von gasförmigem N siehe auch J. H. Jeans (*Phil. Mag.* 8, 692; *C.-B.* **1905**, I, 134).

Zu S. 173, Z. 24 v. o. — A. Jaquerod u. F. L. Perrot (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1542; *Arch. sc. phys. nat. Genève* [4] **20**, 506; *C.-B.* **1905**, II, 197; **1906**, I, 181) fanden als Ausdehnungskoeffizient für N bei konstantem Volumen zwischen 0° (Anfangsdruck = 240 mm) und 1067° (F. des Goldes) den Wert 0.0036643.

Zu S. 174 Z. 28 v. u. — Das Verhältnis B von $p \times v$ bei 1 Atm. zu dem entsprechenden Wert bei $^1/_2$ Atm. ist (bei 14.9°) = 1.00015. Lord Rayleigh (*Proc. Roy. Soc.* **74**, (1905) 446; *C.-B.* **1905**, I, 914).

Zu S. 174, Z. 26 v. u. — E. Haentzschel (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 565) berechnete die Konstante b der Van der Waals'schen Gleichung für Stickstoff = 0.001763.

Zu S. 174, Z. 17 v. u. — Nach W. Nernst (*Ges. Wiss. Göttingen* **1906**, 1; *C.-B.* **1906**, II, 399) beträgt die von ihm definierte „Chemische Konstante" für Stickstoff 2.6.

Zu S. 176, Z. 11 v. u. — Ueber die Löslichkeit von N in wss. Lsgg. siehe G. Hüfner (*Z. physik. Chem.* **57**, (1907) 611; *C.-B.* **1907**, I, 446).

Zu S. 177, Z. 18 v. o. — Ueber die Absorption von N in Fll. siehe auch L. W. Winkler (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 344).

Zu S. 177, Z. 24 v. o. — 1 g Holzkohle absorbiert beim Kp. des N ca. 260 ccm dieses Gases. J. Dewar (*Chem. N.* **94**, (1906) 173). — Nach Kohlschütter u. Vogt (*Ber.* **38**, (1905) 1419) zersetzt sich beim Erhitzen von Hydroxylaminuranat auf 125° das Hydroxylamin unter Hinterlassung einer

„festen Lsg." von N und N_2O im UO_3. Vgl. dazu C. FRIEDHEIM (*Ber.* **38**, (1905) 2352); KOHLSCHÜTTER u. VOGT (*Ber.* **38**, (1905) 2992).

Zu S. 177, Z. 19 v. u. — N diffundiert bei 1300° durch Quarz. BERTHELOT (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1159; *C.-B.* **1905**, I, 578).

Zu S. 178, Z. 15 v. u. — Die Linie $\lambda = 3995.3$ des Linienspektrums zeigt Doppler-Effekt, während das Bandenspektrum auch bei großer Geschwindigkeit der Kanalstrahlen unveränderte Lage bewahrte. J. STARK (*Ges. d. Wiss. Götting.* **1905**, 459; *C.-B.* **1906**, I, 891). — Der in reinem N bei gewöhnlicher Temperatur rotviolette (dem Bandenspektr. entsprechende) Entladungsfunke verbreitet sich bei Kühlung mit fl. N zu einer grüngelben Lichterscheinung, welche das ganze weite Rohr ausfüllt und dann das reine Linienspektrum gibt. H. ERDMANN (*Ber.* **39**, (1906) 1207); s. auch ERDMANN u. HAUSER (*Naturw. Rundsch.* **21**, 417; *C.-B.* **1906**, II, 998). — P. LEWIS (*Physikal. Z.* **5**, 546; *C.-B.* **1904**, II, 937) beobachtete bei Kondensatorenentladungen Nachleuchten in einem einige mm bis cm langem, mit reinem N gefüllten Rohre. Vgl. auch K. v. MOSENGEIL (*Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 833; *C.-B.* **1906**, II, 848).

Zu S. 178, Z. 12 v. u. — *Stickstoffionen.* — W. HERMANN (*Physikal. Z.* **7**, 567; *C.-B.* **1906**, II, 848) berechnet aus dem Doppler-Effekt der Linie 3995.3 im N-Spektrum als Maximalgeschwindigkeit der Kanalstrahlen 263 km, während das einwertige N-Ion bei dem in Frage kommenden Kathodenfall theoretisch eine maximale Geschwindigkeit von 285 km hat. Damit wird die Existenz von positiven Stickstoffionen höchst wahrscheinlich. — R. POHL (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 375) schreibt Licht, das von Radiotellur in N erzeugt wird, der Jonisation des Stickstoffs zu; und zwar sendet N beim Jonisieren Licht aus dem sichtbaren und unsichtbaren Teil des Spektrums aus. Siehe auch B. WALTER (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 367; **20**, (1906) 327; *C.-B.* **1906**, II, 295). Auch durch $RaBr_2$ wird Stickstoff zum Leuchten gebracht. F. HIMSTEDT u. G. MEYER (*Physikal. Z.* **6**, 688; *C.-B.* **1905**, II, 1661); B. WALTER u. R. POHL (*Ann. Phys.* [4] **18**, (1905) 406); W. HUGGINS u. LADY HUGGINS (*Proc. Roy. Soc.* **72**, (1904) 409). — Ueber N-Ionen siehe ferner H. E. HURST (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 535).

Zu S. 179. Fortsetzung der Tabelle:

Beobachter:	A. G.	Bezogen auf:	Bemerkungen
PH. GUYE u. A. PINTZA (*Compt. rend.* **141**, (1905) 51).	14.007	0 = 16	Aus dem Verhältnis $N_2O : CO_2$.
„	14.009	0 = 16	„ „ „ $N_2 : O_2$.
„	14.006	0 = 16	„ „ „ $N_2O : CO$.
A. JAQUEROD u. O. SCHEUER (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1384).	ca. 14.01	0 = 16	Aus dem M.-G. von NO.
A. JAQUEROD u. PERROT (*C.-B.* **1906**, I, 181).	14.008	0 = 16	Auf Grund der Ausdehnungskoeffizienten.
R. W. GRAY (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1601).	14.0085	0 = 16	Mittelwert. Bestimmt: 1. Durch Wägen von reinstem NO; 2. Durch Zers. dies. NO mit rein. glühend. Ni.
PH. A. GUYE (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1241).	14.007	0 = 16	Aus der Dichte von N_2.
„	14.006	0 = 16	„ „ „ „ N_2O.
PH. A. GUYE (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1386).	14.009	0 = 16	Mittel aus Resultaten verschiedener Methoden.
G. D. HINRICHS (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1590)	14 ± 0.001	0 = 16	

Ueber die Berechnung des At.-Gew. des N nach der Methode der Grenzdichten siehe D. Berthelot (*Compt. rend.* **144**, (1907) 53, 269; *C.-B.* **1907**, I, 606, 787).

Der Internationale Atomgewichtsausschuß für 1907 hat sich für das At.-Gew. N = **14.01** entschieden.

Ueber eine etwaige Fehlerquelle bei den Bestimmungen von Stas siehe R. W. Gray (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 197; *J. Chem. Soc.* **89**, (1906) 1173).

Zu S. 180, Z. 19 v. u. — Ueber die Vereinigung von N und H zu NH_3 unter dem Einfluß hoher Temperaturen siehe diesen Nachtrag S. 829.

Zu S. 180, Z. 29 v. u. — Durch neuere Unterss., besonders von Muthmann u. Hofer (*Ber.* **36**, (1903) 438) und von W. Nernst (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 213), wurde im Widerspruch hierzu festgestellt, daß die B. von NO aus N-O-Gemischen unter dem Einfluß elektrischer Entladungen ein rein thermischer Prozeß ist.

Zu S. 180, Z. 4 v. u. — Leitet man reinen N und Wasserdampf über einen Nernst'schen Glühkörper (ca. 2000°), so entstehen nur Spuren NO. O. F. Tower (*Ber.* **38**, (1905) 2945). — Ueber thermische B. von Stickoxyden in bewegten Gasen siehe F. Fischer u. H. Marx (*Ber.* **39**, (1906) 2557, 3631). — Beim Verbrennen von H in fl. Luft roch der Rückstand nach Stickoxyden. Beim Verbrennen von CO, Acetylen, S, C und Holz in fl. Luft wurde stets salpetrige Säure erhalten. F. Fischer u. F. Braehmer (*Ber.* **39**, (1906) 940).

Zu S. 181, Z. 19 v. u. — Die Menge des durch stille Büschelentladung oxydierten Stickstoffs ist, bei positiven Spannungselektroden, zwischen 0 und 7 mm Partialdruck des W. vom Feuchtigkeitsgrad unabhängig und variiert, pro Ampère-Stunde berechnet, auch wenig mit der Stromstärke, wenn man diese in mäßigen Grenzen variiert. Verss. mit negativer Spannungselektrode liefern wechselnde Ergebnisse. Bei 80° wird nicht mehr N oxydiert als bei 19°; bei noch höher gesteigerter Temp. geht die Oxydation zurück. E. Warburg u. G. Leithäuser (*Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 743; *C.-B.* **1906**, II, 743). — Siehe über die Oxydation des N ferner: W. Nernst (*Ges. d. Wiss., Göttingen* **1904**, Heft 4; *C.-B.* **1904**, II, 1368); Ph. Guye (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 85); Muthmann u. Hofer (*Ber.* **36**, (1903) 438); L. Friederich (*Monit. scient.* [4] **20**, I, 332; *C.-B.* **1906**, I, 1765); J. Brode (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 752); A. Findlay (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 129); O. Scheuer (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 565); A. Stavenhagen (*Ber.* **38**, (1905) 2171); F. v. Lepel (*Ber.* **38**, (1905) 2524); Berthelot (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1367; *C.-B.* **1906**, II, 403); A. Neuburger (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 977; *C.-B.* **1906**, II, 719); F. Förster (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 525, 529); J. H. Aberson (*Chemisch Weekblad* **3**, 471; *C.-B.* **1906**, II, 904); A. Neuburger (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1761, 1810, 1843); Ph. A. Guye (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 85).

Zu S. 183, Z. 4 v. o. — Flüssiger N ist eine sehr leicht bewegliche, klare, vollkommen farblose Fl., die sich von der bläulichen fl. Luft in ihren physikalischen Eigenschaften sehr wesentlich unterscheidet. H. Erdmann (*Ber.* **39**, (1906) 1207). — Darst. von fl. und festem N als Vorlesungsversuch: In ein sich unten erweiterndes Gläschen, das einen seitlichen Hahn trägt, ragt mittels eines Stopfens das mit Hahn versehene Zuleitungsrohr für den N. Das Gläschen steht in einem vierwandigen Weinhold'schen Gefäß mit fl. Luft, das an die Luftpumpe gelegt wird. Ist die Temp. im Verdichtungsgefäß auf —195.5° gesunken, so strömt, trotzdem der seitliche Hahn geschlossen ist, energisch N nach, weil die Verflüssigung begonnen hat. Steht der fl. N höher als die fl. Luft, so ist der Farbenunterschied deutlich erkennbar. Schließt man den Hahn der Zuleitung und verbindet den seitlichen mit der Luftpumpe, so siedet der N und verwandelt sich bei —211° in eine weiße Kristallmasse. H. Erdmann (*Ber.* **37**, (1904) 4739; *C.-B.* **1905**, I, 327).

Zu S. 183, Z. 33 v. u. — Kp_{763}. des N = —195.35°. A. Stock u. C. Nielsen (*Ber.* **39**, (1906) 2066).

Zu S. 183, Z. 20 v. u. — 1 Liter flüssiger N wiegt (in London) bei 77.5° (absol.) 802.79337 g; 1 l fester N wiegt bei 20.5° (absol.) 1023.22376 g.

C. J. T. Hanssen (*Chem. N.* **92**, (1905) 172; *C.-B.* **1905**, II, 1406). — Siehe auch J. Kenneth Harold Inglis u. J. E. Coates (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 146).

L. Grunmach (*Sitzungsber. preuss. Akad.* **1906**, 679; *C.-B.* **1906**, II, 1635) bestimmte die Oberflächenspannung von fl. N nach der Kapillarwellenmethode (*Sitzungsber. preuss. Akad.* **1904**, 1198; *C.-B.* **1904**, II, 875): $Kp_{749.1} = -195.9^0$. Für $D.^{-195.9}$ wird als Mittel aus älteren Werten 0.791 angenommen. In einer Reihe von Verss. wurde $\alpha = 8.514$, $a^2 = 21.527$ bestimmt. Das Mol.-Gew. des fl. N berechnet sich darnach zu 37.30, woraus auf Assoziation zu schließen ist.

Zu S. 183, Z. 8 v. u. — Spezifische Verdampfungswärme des fl. N = 47.65 Kal. bei 760 mm Druck. H. Alt (*Physikal. Z.* **6**, 346; *C.-B.* **1905**, II, 12).

Zu S. 183, Z. 7 v. u. — Fl. N ist ein gutes Lösungsmittel für niedrig siedende Fll. Mischt sich in jedem Verhältnis mit O und mit fl. Ozon. H. Erdmann (*Ber.* **39**, (1906) 1207). Beim Vermischen von reinem fl. N mit ebensolchem O tritt geringe Kontraktion ein, die bei höheren Temperaturen größer wird. J. Kenneth Harold Inglis u. J. E. Coates (*Proc. Chem. Soc.* 22, (1906) 146; *C.-B.* **1906**, II, 487). Beim Mischen annähernd äquivalenter Mengen von fl. O und N bei -197^0 wurde Temperatursteigerung von ca. 0.5^0 und Volumverminderung von ca. 0.5 % beobachtet. A. Stock u. C. Nielsen (*Ber.* **39**, (1906) 3393).

Chemisches Verhalten des verdichteten Stickstoffs. — Ein brennender Span, ein brennendes Mg-Band erlischt in fl. N; auch eine Mischung von Ca-Gries mit fl. N läßt sich nicht auf gewöhnliche Weise entzünden. Wirft man aber auf die in einem hessischen Tiegel befindliche Mischung in entzündetem Zustand eine Zündkirsche des Goldschmidt'schen Verfahrens, so pflanzt sich die Rk. unter Funkensprühen fort, die M. erglüht und geht in Ca-Nitrid über, welches mit Wasser Ströme von NH_3 liefert. H. Erdmann (*Ber.* **39**, (1906) 1207).

Stickstoffwasserstoffsäure.

Darstellung der freien Säure. — Zu S. 187, Z. 17 v. u. — Unter Beobachtung zahlreicher Vorsichtsmaßregeln stellten L. M. Dennis u. H. Isham (*Ber.* **40**, (1907) 458; *C.-B.* **1907**, I, 789) wasserfreie HN_3 dar. Sie zerlegten trocknes KN_3 in einem Destillierkölbchen durch langsames Zutropfen von verd. H_2SO_4, führten die sich entwickelnden Dämpfe der HN_3 mittels eines CO_2-freien und trocknen Luftstromes durch zwei $CaCl_2$-Röhren und kondensierten sie dann in einem besonders dazu konstruierten Auffanggefäß (Zeichnungen im Original), das von fl. Luft umgeben war. Die Apparate standen hinter Schirmen aus Glas und Holz, die Beobachtungen wurden mittels eines Fernrohres gemacht.

Zu S. 188, Z. 20 v. o. — Methylalkoholische HN_3 wurde dargestellt durch Einleiten von HN_3 (aus KN_3 und H_2SO_4) in Methylalkohol. Die Konzentration der erhaltenen Lsg. ist bei Anwendung von konz. H_2SO_4 bedeutend geringer, als wenn verd. H_2SO_4 (2 : 1) verwendet wird. L. M. Dennis u. H Isham (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 18; *C.-B.* **1907**, I. 931).

Zu S. 188, Z. 22 v. o. — F. der wasserfreien $HN_3 = -80^0$. Wahrscheinlicher Kp. = 37^0 (die Fl. verdampft dabei im wesentlichen nur an der Oberfläche; nur wenige Gasblasen steigen durch die Fl. auf). — Farblose, leicht bewegliche Fl., schwerer als W.; besitzt vermutlich eine hohe Oberflächenspannung sowie große Dampftension. Bei gewöhnlicher Tem-

peratur anscheinend völlig stabil (4 bis 5 Tage alte Proben ließen keine Anzeichen von Zers. erkennen). Explosion tritt (mit großer Gewalt) ein bei Erschütterung oder starker Erwärmung. Läßt sich in glattwandigen Gefäßen ohne Gefahr umschütteln; explodiert beim Erwärmen besonders leicht, wenn sich in der Fl. kleine Glassplitter befinden, wie sie z. B. zur Vermeidung des Siedeverzuges verwendet werden. L. M. Dennis u. H. Isham (*Ber.* **40**, (1907) 458; *C.-B.* **1907**, I, 789; *J. Am. Chem. Soc.* 29, 216).

Zu S. 188, Z. 21 v. u. — Die Best. der Dampfdichte nach V. Meyer's Methode ergab Werte, welche auf die monomolekulare Formel stimmen. L. M. Dennis u. H. Isham (*Ber.* **40**, (1907) 458; *C.-B.* **1907**, I, 789).

Zu S. 189, Z. 17 v. o. — Die Rk. zwischen gasförmiger HCl und wasserfreier HN_3 verläuft (wie bei verd. wss. Lsgg.) nach: $3HN_3 + HCl = NH_4Cl + 4N_2$. J. M. Dennis u. H. Isham (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 18; *C.-B.* **1907**, I, 931).

Zu S. 189, Z. 4 v. u. — *Analytisches.* — Die Best. der HN_3 geschieht nach Curtius (*J. prakt. Chem.* [2] 58, (1898) 269), nach Dennis (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 947) und nach Dennis u. Doan (*J. Am. Chem. Soc.* 18, 970) nach Methoden, die auf der Fällung als AgN_3 beruhen. Dennis u. Isham (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 18; *C.-B.* **1907**, I, 931) stellten fest, daß sich AgN_3 in freier HNO_3 löst, auch wenn letztere nur in sehr kleinen Mengen zugegen ist. Nach ihnen kann AgN_3 quantitativ aus neutralen oder essigs. Lsgg. gefällt werden. Ggw. von Phenolphtalëin beeinflußt die Fällung des AgN_3 nicht. AgN_3 wird zur Wägung in AgCl übergeführt. Siehe auch Dennis u. Isham (*Ber.* **40**, (1907) 458).

Die Trennung von HN_3 und HCl geschieht dadurch, daß man beide SS. mit $AgNO_3$ fällt und den Nd. mit HNO_3 (1 : 4) behandelt. AgN_3 geht in Lsg., AgCl bleibt unverändert zurück. Dennis u. Isham (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 18; *C.-B.* **1907**, I, 931).

Hydrazin.

Bildungsweisen. — Zu S. 192, Z. 9 v. u. — N. Tarugi (*Boll. Chim. Farm.* **44**, 589; *C.-B.* **1905**, II, 1638) glaubt, daß im Harn eine Oxydase enthalten ist, unter deren Einfluß der Harnstoff sich unter bestimmten Bedingungen in CO_2 und Hydrazin spalten kann. — Bei der Tesla'schen Büschelentladung bildet sich aus dem Gemisch von N und NH_3 Hydrazin. A. Findlay (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 129).

Salze des Hydrazins. — Zu S. 196, Z. 8 v. o. — H. Franzen u. O. v. Mayer (*Ber.* **39**, (1906) 3377) stellten durch Einw. von Hydrazinhydrat auf komplexe Cobaltiake N_2H_4-haltige Co-Verbb. her, z. B. $CoCl_2(N_2H_4)_2$.

Ammoniak.

I. *Vorkommen.* — Zu S. 197, Z. 19 v. u. — Exspirationsluft enthält stets in ganz geringen Mengen NH_3 (Teile eines mg nicht übersteigend). G. Piccini (*Arch. d. Farmacol. sperim.* 5, 36; *C.-B.* **1906**, I, 1501). — Der weißgelbe Rauch, welcher bei der Vesuv-Eruption vom 2. bis 9. April 1906 ausströmte und der über dem Gipfel des Vesuvs in Pinienform schwebte, enthielt hauptsächlich Ammoniumverbb. (namentlich NH_4Cl). Auch die noch ausströmenden Gase enthielten NH_3. J. Stoklasa (*Ber.* **39**, (1906) 3530). —

Zu S. 199, Z. 20 v. o. — Ueber das Vorkommen von NH_3 in Keimpflanzen siehe auch N. Castoro (*Z. physiol. Chem.* **50**, (1907) 525; *C.-B.* **1907**, I, 977).

II. *Bildung.* — Zu S. 199, Z. 25 v. u. — Bei Verdoppelung des Druckes (von 1 Atm. auf 2 Atm.) steigt die Ausbeute von NH_3 nahezu auf das Doppelte. E. P. Perman (*Proc. Roy. Soc.* **76**, A. 167; *C.-B.* **1905**, II, 202).

Zu S. 199, Z. 13 v. u. — Bei der Tesla'schen Büschelentladung entsteht aus N und H Ammoniak. A. Findlay (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 129; *C.-B.* **1906**, I, 990).

Zu S. 199, Z. 3 v. u. — Die von Woehler (*Ber.* **36**, (1903) 3475) bestätigte Beobachtung Loew's (*Ber.* **23**, (1890) 1443), daß mit KOH-Lsg. befeuchtetes Platinschwarz Spuren von HNO_3 und NH_3 bildet, wurde von O. Loew u. K. Aso (*Bull. of the College of Agric.*

Tokyo 7, (1906) 1; *C.-B.* **1906**, II, 492) dahin erweitert, daß auch mit nur wenig W. befeuchtetes Platinschwarz nach wenigen Monaten nachweisbare Mengen NH_3 u. HNO_3 bildet. — Bei ihren Studien über die Zers. von NH_3 in der Hitze fanden F. Haber u. G. van Oordt (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 111; *C.-B.* **1905**, I, 495), daß sich, besonders bei Ggw. von Fe oder Ni als Kontaktsubstanz, bei hoher Temperatur (ca. 1000°) eine gewisse Menge NH_3 aus den Elementen bildet. E. P. Perman (*Proc. Roy. Soc.* **76**, A. 167; *C.-B.* **1905**, II, 202) dagegen fand, daß sich beim Erhitzen von N und H im Glasrohr zwischen 600 und 1000° keine Spur NH_3 bildet. Bei Ggw. von Fe hingegen bildet sich NH_3, vorausgesetzt daß die Gase nicht ganz trocken sind. Auch Cu, Zn, Ni, Co, Pd, Al und Mg beschleunigen die Rk., jedoch weniger als Fe. Dagegen behaupten Haber u. van Oordt (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 42; *C.-B.* **1905**, II, 1312), ihre oben genannten Resultate unter Verwendung trockner Gase erhalten zu haben. — Bei der Explosion des Gemenges von N und H mit Luft oder O entstehen Spuren NH_3. E. P. Perman (*Proc. Roy. Soc.* **76**, A. 167; *C.-B.* **1905**, II, 202). Ueber das Gleichgewicht zwischen N, H und NH_3 siehe auch Berthelot (*Mécanique chimique* (1879) II, 375; *Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 174).

Darstellung. — Zu S. 204, Z. 11 v. o. — Zum Trocknen von H-freiem NH_3 eignet sich gut ein Na-Pulver, wie man es durch Verreiben von Na mit einer gewissen Menge frisch geschmolz. NaCl herstellen kann. C. Matignon (*Ann. Chim. Phys.* [8] 8, (1906) 402; *C.-B.* **1906**, II, 1167). —

Zu S. 204, Z. 32 v. u. — Siehe auch A. Peters (*J. f. Gasbel.* **49**, 163; *C.-B.* **1906**, I, 1121) über Neuerungen an NH_3-Gewinnungsanlagen; Beschreibung verschiedener Vorrichtungen zur automatischen Regulierung der Kalkmilchzufuhr bei NH_3-Abtreibapparaten (System Delbrueck; System Bayenthal) sowie zur Vermeidung von NH_3-Verlusten in $(NH_4)_2SO_4$-Fabriken (System Hartmann; Verfahren von Wolter).

Zu S. 204, Z. 27 v. u. — Ueber die NH_3-Gewinnung aus Koksofengasen siehe auch W. Heinemann (*D. R.-P.* 166380 (1903); *C.-B.* **1906**, I, 803); G. Reininger (*D. R.-P.* 166719 (1904) u. 167033 (1903); 168939 (1904); *C.-B.* **1906**, I, 718); Bauer (*D. R.-P.* 166944; *C.-B.* **1906**, I, 718); H. Warth (*Chem. N.* **93**, (1906) 259; *C.-B.* **1906**, II, 287); M. Mayer u. V. Altmayer (*J. f. Gasbel.* **50**, 25; *C.-B.* **1907**, I, 853). —

Zu S. 204, Z. 9 v. u. — G. W. Ireland u. H. St. Sugden (*D. R.-P.* 175401 (1903); *C.-B.* **1906**, II, 1148) leiten zur Darst. von NH_3 ein auf 300° erhitztes Gemisch von Luft und Wasserdampf über Torf, der sich in aufrechten, eisernen Retorten befindet, welche mit Chamottesteinen ausgekleidet sind. Es tritt dann eine langsame, von keiner Feuererscheinung begleitete Verbrennung des Kohlenstoffs ein unter gleichzeitiger B. von H, der sich im Entstehungszustand mit dem N der Luft zu NH_3 verbindet. Vgl. auch A. Müntz u. E. Lainé (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1239; *C.-B.* **1906**, II, 271).

Zu S. 205, Z. 17 v. o. — Nach dem Verfahren von Frank u. Caro nehmen Erdalkali-Karbide bei ca. 1000° N auf. Aus BaC_2 entsteht ein Gemenge von $Ba(CN)_2$ und Baryumcyanamid, aus CaC_2 reines Calciumcyanamid. Bei der Darst. im großen benutzt man N, der durch Fraktionierung der Luft oder durch Ueberleiten von Luft über glühende Cu-Späne gewonnen wird. Beim Behandeln mit überhitztem W.-Dampf wird der gesamte N-Gehalt als NH_3 gewonnen. Erlwein (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 551; *C.-B.* **1906**, II, 849). Siehe auch A. Frank (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 835; *C.-B.* **1906**, II, 369); N. Caro (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1569; *C.-B.* **1906**, II, 1366). —

Zu S. 205, Z. 33 v. u. — G. E. Cassel (*D. R.-P.* 175480 (1904); *C.-B.* **1906**, II, 1370) führt die bei der Behandlung von Luft mit elektrischen Entladungen entstehenden N-O-Verbb. in NH_3 über, indem er sie in Alkali löst und die Lsg. unter Zusatz von einem l. Bleisalz (z. B. von $Pb(NO_3)_2$), event. auch von Nitrit, elektrolysiert. — Ueber Herstellung von NH_3 auf synthetischem Wege mit Hilfe dunkler elektrischer Entladungen siehe auch Westdeutsche Thomasphosphat-Werke (*D. R.-P.* 179300 (1902); *C.-B.* **1907**, I, 433).

Zu S. 205, Z. 6 v. u. — 3. Nach A. Stock (*Ber.* **39**, (1906) 1977) verflüssigt man im Laboratorium reines NH_3-Gas sehr einfach unter Zuhilfenahme käuflichen Bomben-Ammoniaks. Technisches fl. NH_3 wird in einen Weinhold'schen Cylinder gefüllt und durch Einleiten eines mäßig raschen H-Stromes zum beschleunigten Verdampfen gebracht. Dabei erniedrigt sich die Temperatur soweit, daß man das fl. NH_3 als Kühlbad für die Kondensation reinen Ammoniaks verwenden kann. Es verdampft nur unbedeutend mehr technisches NH_3 als sich reines NH_3 im Kondensationsrohr verflüssigt.

Das Trocknen des fl. NH_3 kann dadurch geschehen, daß man metallisches Na im fl. NH_3 bis zur bleibenden Blaufärbung auflöst, das NH_3 dann nochmals verdampfen läßt und dann wieder verflüssigt. A. Stock (*Ber.* **39**, (1906) 1977). —

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 206, Z. 20 v. o. — 1 l NH_3 wiegt bei 0° und 760 mm 0.7719 g LEDUC; 0.7719 g RAYLEIGH, 0.7708 g GUYE u. PINTZA (*Compt. rend.* **141**, (1905) 51; *C.-B.* **1905**, II, 439). —

1 g NH_3 nimmt bei — 20° den Raum ein von 1.19575 l
„ „ 0° „ „ „ „ 1.2973 l
„ „ 50° „ „ „ „ 1.5473 l
„ „ 100° „ „ „ „ 1.7964 l.

E. P. PERMAN u. J. H. DAVIES (*C.-B.* **1906**, II, 660). Daraus folgt, daß der Ausdehnungskoeffizient

zwischen 0° u. —20° $\alpha = 0.003914$
„ 0° „ 50° $\alpha = 0.003854$
„ 0° „ 100° $\alpha = 0.003847$

Bei 380 mm Druck ist das Gewicht von 1 l NH_3 bei 0° = 0.3832 g; demnach ist $\frac{p \times v \ ^1/_2 \text{ Atm.}}{p \times v \ 1 \text{ Atm.}} = 1.0058$. PERMAN u. DAVIES. LORD RAYLEIGH (*Z. physik. Chem.* 52, (1905) 705; *C.-B.* **1905**, II, 1004) gibt dafür den Wert 1.00632 an. —

Der Druckkoeffizient von NH_3 bei konstantem Volumen gehorcht nicht der VAN DER WAAL'schen Gleichung. Zwischen 0° und —20° beträgt er 0.004003, zwischen 0° und 98° 0.003802. PERMAN u. DAVIES. —

Zu S. 206, Z. 26 v. o. — Ueber die freie Bildungsenergie des NH_3 siehe M. DE THOMPSON (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 731; *C.-B.* **1906**, II, 296).

Zu S. 206, Z. 6 v. u. — Ueber die Molekularattraktion von NH_3 siehe J. E. MILLS (*J. of Phys. Chem.* **10**, (1906) 1; *C.-B.* **1906**, I, 1310). — Nach W. NERNST (*Ges. d. Wiss. Göttingen* **1906**, 1; *C.-B.* **1906**, II, 399) beträgt der Wert der von ihm definierten „Chemischen Konstanten" für Ammoniak 3.3. —

Zu S. 207, Z. 3 v. u. — Molekulare Lösungswärme beim Lösen

	NH_3-Gehalt in %	Mol. Lösungsw. in Kal.
in Methylalkohol	0.17—9.94	8.13—15.08
„ Aethylalkohol	0.30—4.23	7.03—12.30
„ Propylalkohol	0.26—3.12	6.42—14.05
„ Isobutylalkohol	0.20—3.81	6.04—14.40

W. TIMOFEJEW u. BRYLIK (*Iswiestja d. Kiewer Polyt. Inst.* **1905**, 1; *C.-B.* **1905**, II, 429). —

Ueber die Verteilung von NH_3 zwischen W. und Chloroform bzw. Bromoform siehe W. HERZ u. M. LEWY (*C.-B.* **1906**, I, 1728).

Zu S. 208, Z. 19 v. o. — Ueber die Absorption durch Holzkohle vgl. auch H. FRANZEN u. O. v. MAYER (*Ber.* **39**, (1906) 3377; *C.-B.* **1906**, II, 1550).

Wässrige Lösung des Ammoniaks. — Zu S. 208, Z. 15 v. u. — Ueber Verss. zur Demonstration der Lsg. von NH_3 in W. siehe H. REBENSDORFF (*Z. f. physik.-chem. Unterr.* 19, 232; *C.-B.* **1906**, II, 742).

Z. S. 211, Z. 14 v. o. — Zwischen Konzentration von reiner wss. NH_3-Lsg. und Partialdruck besteht keine Proportionalität. Der Partialdruck des NH_3 nimmt bei zunehmender Verdünnung beschleunigt ab. A. NAUMANN u. A. RÜCKER (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, (1906) 249; *C.-B.* **1906**, II, 1634).

Verdichtetes Ammoniak. — Zu S. 212, Z. 17 v. u. — Kp_{760} = —33.46°. H. D. GIBBS (*J. Am. Chem. Soc.* 27, 851). — Kpp. des fl. NH_3:

p	Kp.	p	Kp.
293 mm	—50°	1098 mm	—25°
421 „	—45°	1393 „	—20°
557 „	—40°	1726 „	—15°
712 „	—35°	2146 „	—10°
867 „	—30°	2617 „	—5°

Bei 760 mm ist der Kp. = —33.5°. E. P. PERMAN u. J. H. DAVIES (*C.-B.* **1906**, II, 660). — Kp_{760} = 33.1°. O. BRILL (*Ann. Phys.* [4] 21, (1906) 170). — Die Dampfspannung von fl. NH_3 ist

bei —79.0°	38.0 mm	bei —50.7°	309.2 mm
—70.4°	74.9 „	—39.8°	568.2 „
—60.8°	212.2 „	—33.0°	761.0 „

O. Brill (*Ann. Phys.* [4] **21**, (1906) 170).

Zu S. 212, Z. 3 v. u. — Setzt man die Verdampfungswärme des NH_3 beim absol. Nullpunkt = 6580, die Konstante $\varepsilon = 0.02785$, die chemische Konstante C = 3.31, so gibt die thermodynamische Formel von Nernst die Abhängigkeit des p von T gut wieder. Die Verdampfungswärme beim Kp. ergibt sich dann zu 5450 Kal., und die Trouton'sche Konstante zu 22.7. 8.5 log. T_0, die nach Nernst berechnete Trouton'sche Konstante, ist 20.2. NH_3 verhält sich also wie eine schwach assoziierende Flüssigkeit. O. Brill (*Ann. Phys.* [4] **21**, (1906) 170; *C.-B.* **1906**, II, 1708).

Zu S. 213, Z. 25 v. o. — F. von gut gereinigtem NH_3 = —77.7° (bestimmt mit Thermoelement). O. Brill (*Ann. Phys.* [4] **21**, (1906) 170). —
Zu S. 213, Z. 23 v. u. — Lies 222 statt 122.

Chemisches Verhalten. — Zu S. 213, Z. 5 v. u. — Bei 600° findet langsame Zers. von NH_3 statt; bei 800° ist sie rascher, so daß nach 1^h ca. 10% zersetzt sind. Umgekehrt vereinigen sich N u. H bei 1300° auch nicht spurenweise, während NH_3 bei dieser Temperatur vollständig zersetzt wird. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 174; *C.-B.* **1905**, II, 1521). — Bei der Zers. von NH_3 in der Hitze konnte zw. 677 und 1111° kein Gleichgewichtszustand zwischen NH_3 und seinen Zerfallsprodd. beobachtet werden. E. P. Perman (*Proc. Roy. Soc.* **76**, (1905) A. 167; *C.-B.* **1905**, II, 202). Im Gegensatz hierzu fanden Haber u. van Oordt (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 111; **47**, (1905) 42; *C.-B.* **1905**, I, 495; **1905**, II, 1312), daß bei Ggw. von Fe oder Ni Gleichgewichtszustände eintreten. Vgl. auch Perman u. Atkinson (*Proc. Roy. Soc.* **74**, (1904) 110; *C.-B.* **1904**, II, 810).

Zu S. 214, Z. 18 v. u. — R. Pohl (*Ber. Dtsch. Physik. Ges.* **4**, 10; *C.-B.* **1906**, I, 814) untersuchte die Einw. stiller elektrischer Entladungen auf NH_3 im „Ozonrohr" bei 5000 bis 10000 Volt Spannung. Spuren von Feuchtigkeit setzen die Zers. des NH_3 sehr herab. Mit wachsendem Druck steigt die pro Coulomb und pro Pferdekraftstunde zersetzte NH_3-Menge. Auch nimmt der Zerfall von NH_3 mit steigendem Potential zu, wogegen mit wachsender Stromdichte die von der Einheit der Elektrizitätsmenge und von der Einheit der Arbeit zersetzte NH_3-Menge sinkt. Siehe auch R. Pohl (*Ann. Phys.* [4] **21**, (1906) 879; *C.-B.* **1907**, I, 930). Ueber die Zers. durch kurzwellige Strahlen (ultraviolettes Licht) siehe auch E. Regener (*Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 1033).

Zu S. 215, Z. 7 v. o. — Oberhalb einer bestimmten Temperaturgrenze (ca. 650°) wird ein Gemisch von NH_3 mit O (bzw. Luft) in Ggw. von Schwermetalloxyden (Fe_2O_3, CuO oder Gemenge beider) nicht zu HNO_3, sondern zu salpetriger Säure. Leitet man z. B. ein Gemisch von NH_3 (4 bis 5 Volumprozent) und Luft über Fe_2O_3, das auf 700° erhitzt ist, so erhält man einen kontinuierlichen Strom von Salpetrigsäuregas, der beim Einleiten in Lauge Nitritlsg. gibt. Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co, *D. R.-P.* 168272 (1903); *C.-B.* **1906**, I, 1198.

Zu S. 215, Z. 11 v. o. — Bei gewöhnl. Temperatur ist Pt als Kontaktsubstanz wirkungslos. Dagegen erzeugen SnO_2 und MnO_2 Nitrat und Nitrit aus NH_3; Fe_2O_3 und PbO_2 erzeugen davon nur Spuren. Bei der Oxydation von Sn oder Cu an der Luft wird NH_3 ebenfalls zu Nitrit und Nitrat oxydiert; Zn gab wechselnde Resultate, $Mn(OH)_2$ und $Fe(OH)_2$ nur Spuren von Nitrit und Nitrat. N. Smith (*Proc. Chem. Soc.* 22, 39; *C.-B.* **1906**, I, 813). — Ueber die Wirkung von Pt als Katalysator siehe auch O. Schmidt u. R. Böcker (*C.-B.* **1906**, I, 1864; *Ber.* **39**, (1906) 1366).

Zu S. 215, Z. 8 v. u. — Wird NH_3 durch geschmolzenen S geleitet, so verliert dieser die Fähigkeit, beim Abkühlen unl. Schwefel zu geben. A. Smith u. W. B. Holmes (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 979; *C.-B.* **1905**, II, 949).

Zu S. 217, Z. 4 v. o. — Ueber die Einw. von NO_2 auf NH_3 siehe auch Besson u. Rosset (*Compt. rend.* **142**, (1906) 633; *C.-B.* **1906**, I, 1319).

Zu S. 218, Z. 9 v. o. — Anders verläuft die Rk., wenn NH_3-Gas in eine Lsg. von $SeOCl_2$ in Benzol oder Toluol eingeleitet wird. Je nach der Temperatur und Konzentration bildet sich Selennitrid (SeN) oder ein Gemisch desselben mit Selen. V. Lenher u. E. Wolensensky (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 215; *C.-B.* **1907**, I, 1012).

Zu S. 219, Z. 22 v. o. — Ueber die Rk. zwischen P_2S_5 und NH_3 siehe A. Stock (*Ber.* **39**, (1906) 1967).

Zu S. 220, Z. 7 v. o. — Trockenes NH_3 wirkt auf Zn-Staub bei 600° unter B. von Zn-Nitrid (Zn_3N_2). Bei der Einw. von NH_3 auf Al-Pulver, können sich kleine Mengen N (bis 1.8 %) mit dem Metall vereinigen; günstigste Temperatur: 700°. Ein Eisennitrid entsteht in analoger Weise bei 450 bis 475°. A. H. WHITE u. L. KIRSCHBRAUN (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1343).

Zu S. 220, Z. 25. — Lies „und diesen Bd. auf S. 221".

Chemisches Verhalten des wässrigen Ammoniaks. — Zu S. 220, Z. 12 v. u. — Bei Einw. von ammoniakalischer H_2O_2-Lsg. auf Metallstücke von ungefähr gleich großer Oberfläche während fünf Minuten wurden folgende Gewichtsverluste konstatiert: Cd 7 %; Cu 1.4 u. 3.6 %; Zn 3.9 %; Cu-Ni-Legierung 0.1 %. Fe wird nicht angegriffen. In einer mit NH_3 und H_2O_2 versetzten NH_4NO_3-Lsg. verlor Cd 18 %, Cu-Ni 1.0 %. HODGKINSON u. A. H. COOTE (*Chem. N.* 92, (1905) 38; *C.-B.* **1905**, II, 809).

Zu S. 220, Z. 7 v. u. — Bei der elektrolytischen Oxydation von NH_3 ist neben Cu die Ggw. eines freien, Alkalis oder einer alkalischen Erde notwendig. Hierdurch wird ermöglicht, hoch konzentrierte Nitritlsgg. neben geringer Menge Nitrat zu erhalten. Bei steigendem Nitritgehalt wird auch in Ggw. von viel Alkali ein erheblicher Teil des Stromes zur Nitratbildung (Oxydation des Nitrits) verbraucht. Zuletzt tritt möglicherweise ein Gleichgewicht ein zwischen Nitrit- und Nitratbildung. W. TRAUBE u. A. BILTZ (*Ber.* **39**, (1906) 166). Siehe auch E. MÜLLER u. F. SPITZER (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 917).

Zu S. 221, Z. 16 v. o. — k) Alkalipersulfat oxydiert in alkalihaltiger Lsg. freies NH_3 auch ohne Katalysator schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich glatt zu HNO_3, in rein ammoniakalischer Lsg. (Ammoniumpersulfat) bei Ggw. von Ag_2SO_4 ausschließlich zu elementarem Stickstoff. Bei Ueberschuß an Ammoniumsalz und bei Abwesenheit von Silbersalz tritt teilweise Oxydation des NH_3 zu HNO_3, teilweise zu N und in geringem Grade zu HNO_2 ein. Auch gesteigerte Temperatur veranlaßt geringere B. von HNO_3. — 1) $4Na_2S_2O_8 + NH_3 + 9NaOH = NaNO_3 + 8Na_2SO_4 + 6H_2O$. 2) $3(NH_4)_2S_2O_8 + 8NH_3 = 6(NH_4)_2SO_4 + N_2$. R. KEMPF (*Ber.* **38**, (1905) 3972). Vgl. MARSHALL (*Proc. Roy. Soc. Edinburgh* **23**, 163; *C.-B.* **1901**, I, 559).

Zu S. 221, Z. 11 v. u. — Ueber die Einw. von ammoniakalischer H_2O_2-Lsg. siehe Seite 832, Z. 8 v. o.

Flüssiges Ammoniak. — Zu S. 222, Z. 22 v. o. — Beim Auflösen von S in fl. NH_3 vollzieht sich eine umkehrbare Rk. etwa nach $10\,S + 4NH_3 \rightleftharpoons 6H_2S + N_4S_4$. Wird die Schwefelammoniumkonzentration verringert (Fällen des H_2S mit AgJ), so verläuft die Rk. von links nach rechts; wird die $(NH_4)_2S$-Konzentration erhöht (Eindunsten der Lsg.), so erfolgt sie von rechts nach links. Die purpurblaue Farbe der Sulfammoniumlsg. ist wahrscheinlich auf kolloidale Lsg. von elementarem S zurückzuführen. O. RUFF u. E. GEISEL (*Ber.* **38**, (1905) 2659).

Zu S. 222, Z. 28 v. o. — Bringt man fl., auf —80° abgekühltes NH_3 mit festem N_2O_4 derselben Temperatur zusammen, so erfolgt heftige Explosion unter Entw. weißer Dämpfe. BESSON u. ROSSET (*Compt. rend.* **142**, (1906) 633; *C.-B.* **1906**, I, 1319). — Bei Einw. von fl. NH_3 auf CrO_3 entsteht eine Verb. $CrO_3,3NH_3$. Reinstes MoO_3 gibt $MoO_3,3NH_3$. Mit As_2O_5 bildet sich $As_2O_5,3NH_3$. WO_3 wird nicht verändert; dagegen gibt WO_2Cl_2 die Verb. $WO_3,3NH_3$. Sb_2O_5 reagiert nicht. A. ROSENHEIM u. F. JACOBSOHN (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 297; *C.-B.* **1906**, II, 1236). Ueber die Einw. von fl. NH_3 auf P_2S_5 siehe STOCK (*Ber.* **39**, (1906) 1967; *C.-B.* **1906**, II, 404). — Fl. NH_3 reagiert etwas unterhalb —70° mit PBr_3 nach: $15NH_3 + PBr_3 = 3(NH_4Br,3NH_3) + P(NH_2)_3$. Durch rasches Waschen mit NH_3 läßt sich

das NH_4Br entfernen. Das ungelöst bleibende, gelbliche, amorphe $P(NH_2)_3$ zerfällt bei 0° langsam nach $2P(NH_2)_3 = P_2(NH)_3 + 3NH_3$. Analog reagiert PJ_3 auf fl. NH_3 oberhalb —65°. C. HUGOT (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1235; *C.-B.* **1906**, I, 318).

Zu S. 222, Z. 24 v. u. — Fl. NH_3 bildet mit trocknem AuJ weiße Kristalle der Zus. $AuJ,6NH_3$ (bei —28°). Bei steigender Temperatur entweicht NH_3, zuletzt entsteht AuJ,NH_3, dessen Dissoziationsdruck bei gewöhnlicher Temperatur fast gleich Null ist. AuBr liefert je nach den Bedingungen $Au + NH_4Br$ oder $AuBr,2NH_3$. Aus AuCl entsteht bei —28° die Verb. $AuCl,12NH_3$, die bei zunehmender Temperatur allmählich 9 Mol. NH_3 abgibt. F. MEYER (*Compt. rend.* **143**, (1906) 280; *C.-B.* **1906**, II, 856). — Der Dissoziationsgrad der Lsgg. von Salzen in fl. NH_3 ist geringer als derjenige der Lsgg. in Wasser. Im allgemeinen gelten für die Konzentrationsketten in fl. NH_3 bei —35° ungefähr dieselben Gesetze wie bei wss. Lsgg. HAMILTON PERKINS CADY (*J. of Phys. Chem.* 9, 477; *C.-B.* **1905**, II, 531).

Zu S. 222, Z. 15 v. u. — δ) Alle Alkalimetallhydride reagieren mit fl. NH_3 nach: $MH + NH_3 = M.NH_2 + H_2$. Die Hydride des Cä, Rb, K zersetzen sich schon beim F. des NH_3 (— 78°), NaH erst gegen —40°, LiH bedarf selbst bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage, ehe es völlig in Amid verwandelt ist. O. RUFF u. E. GEISEL (*Ber.* **39**, (1906) 828; *C.-B.* **1906**, I, 1143).

Analytisches. — Zu S. 223, Z. 8 v. u. — NH_3 darf (besonders in verd. Lsgg.) nicht mit H_2SO_4, sondern nur mit HCl titriert werden, weil die merkliche Hydrolyse des $(NH_4)_2SO_4$ ein zu frühes Eintreten der sauren Rk. veranlaßt.

f) *Elektrolytische Bestimmung.* — Zu S. 224, Z. 16. — E. G. WILL (*Proc. Chem. Soc.* 22, (1906) 204; *C.-B.* **1906**, II, 1105) bestimmt die Menge NH_3, die in „Leitfähigkeitswasser" gelöst wurde, durch Messung des Widerstandes der Lsg. und Vergleich mit der Widerstandskurve des NH_3. Die Resultate sind gut für Lsgg. von 0.00027 bis 0.009 % NH_3. — Ueber eine jodometrische Bestimmungsmethode siehe P. ARTMANN u. A. SKRABAL (*Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 5; *C.-B.* **1907**, I, 667).

Ammonium.

Zu S. 226, Z. 24 v. o. — Beim Zerfall von Ammoniumamalgam treten elektrische Erscheinungen auf, derart, daß ein negativ geladenes Elektroskop entladen wird, ein positiv geladenes dagegen nicht. Es werden also positiv geladene Teilchen (Elektronen) fortgeschleudert. Die dabei eintretende Selbstaufladung des Ammoniumamalgams betrug ca. 7 Volt bei einer Hg-Oberfläche von ca. 0.3 qcm. Betrug die Oberfläche 4 qcm, so stieg die negative Aufladung auf 18.5 Volt. A. COEHN (*Ges. Wiss. Göttingen* **1906**, 100, 106; *Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 609; *C.-B.* **1906**, II, 409, 410 u. 1034). — Photographische Wirksamkeit besitzt die Ausstrahlung des Ammoniumamalgames nicht. B. BABOROVSKY u. V. VOJTĚCH (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 846; *C.-B.* **1907**, I, 700).

Zu S. 227, Z. 5 v. u. — O. RUFF u. E. GEISEL (*Ber.* **39**, (1906) 828) fanden durch experimentelle Unterss., daß die sog. Metallammoniumverbb. nichts anderes sind als wirkliche Lsgg. von Alkalimetallen in fl. NH_3. Beim Stehen bei Zimmertemperatur zersetzen sich alle diese Lsgg. mehr oder minder langsam unter Entw. von H und Bildung von Metallamid nach: $MeNH_3 = MeNH_2 + H$.

Ammoniumsalze. — Zu S. 230, Z. 19 v. o. — E. G. HILL (*Proc. Chem. Soc.* **22**, 204; *J. Chem. Soc.* **89**, (1906) 1273; *C.-B.* **1906**, II, 1105) unter-

suchte die Hydrolyse von wss. Ammoniumsalzlsgg. durch Saugen eines gemessenen Luftvolumens durch Lsgg. verschiedener NH_4-Salze von der Konzentration n—, $^1/_5$ n—, $^1/_{25}$ n—, Absorbieren und Bestimmen der übergehenden NH_3-Menge. — Für starke SS. gilt

$$\frac{C_{\text{Säure}} \times C_{\text{Base}}}{C_{\text{Salz}}} = K, \text{ für schwache SS.: } \frac{C_{\text{Säure}} \times C_{\text{Base}}}{C^2_{\text{Salz}}} = K.$$

Die Konstanten sind für die Salze der einbasischen SS. umgekehrt proportional den molekularen Leitfähigkeiten der SS. und stimmen gut überein mit den Werten für die Stärke der SS. nach den dynamischen Methoden. Für die Salze der zweibasischen SS. ist die Beziehung zwischen hydrolytischer Dissoziation der Salze und den Ionisationskonstanten der SS. kompliziert und kann nicht als direkter Maßstab für die Ionisationskonstanten verwendet werden. Die Konstante muß sowohl vom ersten als auch vom zweiten Ionisationskoeffizienten der SS. abhängen. — Siehe auch A. Naumann u. A. Rücker (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, (1906) 249).

Hydroxylamin.

Zu S. 236, Z. 2 v. u. — Ueber das Reduktionsvermögen des Hydroxylamins siehe auch S. E. Sheppard (*J. Chem. Soc.* 89, (1906) 530; *C.-B.* **1906**, I, 1077; 1477). — Ueber den Zerfall von NH_2OH in Ggw. von $H_4Fe(CN)_6$ siehe K. A. Hofmann u. H. Arnoldi (*Ber.* **39**, (1906) 2204).

Zu S. 239, Z. 3 v. u. — G. Antonow (*J. russ. phys. Ges.* 37, 476) beschreibt eine größere Anzahl von Verbb. mit den Chloriden von Ca, Sr, Ba, Mg; z. B. $MgCl_2$, $2NH_2OH,2H_2O$; $2CaCl_2,3NH_2OH,6H_2O$ etc.

Auf Seite 240 hinter VIII, b) ist einzuschieben:

IX. *Stickstoffwasserstoffsaures Hydroxylamin*, $(NH_2OH)_2.HN_3$. — Während Halogenwasserstoffsäuren mit NH_2OH normale und basische Salze bilden, konnten L. M. Dennis u. H. Isham (*J. Am. Chem. Soc.* 29, (1907) 18; *C.-B.* **1907**, I, 931) nur das Dihydroxylammoniumsalz $(NH_2OH)_2,HN_3$ erhalten, und zwar durch Eindampfen eines Gemisches der methylalkoh. Lsgg. beider Stoffe.

Stickoxydul.

Zu S. 242, Z. 25 v. u. — 1 Liter N_2O-Gas wiegt bei 0° und 760 mm 1.9774 g. Guye u. Pintza (*Compt. rend.* **141**, (1905) 51).

Zu S. 242, Z. 16 v. u. — Ueber die Molekularattraktion von N_2O siehe J. E. Mills (*J. of Phys. Chem.* **10**, (1906) 1; *C.-B.* **1906**, I, 1310).

Zu S. 242, Z. 13 v. u. — Das Verhältnis von p.v bei 75 mm zu p.v bei 150 mm = 1.00066. Lord Rayleigh (*Z. physik. Chem.* 52, (1905) 705).

Zu S. 243, Z. 5 v. o. — Nach W. Nernst (*Ges. Wiss. Göttingen* **1906**, 1; *C.-B.* **1906**, II, 399) beträgt der Wert der von ihm definierten „Chemischen Konstanten" für Stickoxydul 3.3.

Zu S. 243, Z. 19 v. u. — Ueber die Absorption von N_2O durch Fll. siehe L. W. Winkler (*Z. physik. Chem.* 55, (1906) 344; *C.-B.* **1906**, I, 1594). — Ueber „feste Lsg." von N_2O in UO_3 siehe Kohlschütter u. Vogdt (*Ber.* **38**, (1905) 1419, 2992); vgl. dagegen C. Friedheim (*Ber.* **38**, (1905) 2352).

Zu S. 244, letzte Zeile v. u. — N_2O und Fl reagieren selbst bei Dunkelrotglut nicht miteinander. Läßt man dagegen Induktionsfunken auf das Gemisch einwirken, so reagieren beide Gase; eine flüchtige N-Fl-Verb. entsteht aber nicht. Moissan u. P. Lebeau (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1573; *C.-B.* **1905**, II, 203).

Zu S. 246, Z. 22 v. o. — Nach M. A. Hunter (*J. of Phys. Chem.*

10, (1906) 330; *C.-B.* **1906**, II, 485) ist der Kp_{760}. des fl. N_2O = 186.0° (abs.), Kp_{660} = 183.9° (abs.).

Zu S. 248, Z. 6 v. o. — Ueber die Konstitutionsformel des N_2O auf Grund thermochemischer Ueberlegungen siehe THOMLINSON (*Chem. N.* **95**, (1907) 50; *C.-B.* **1907**, I, 690).

Untersalpetrige Säure.

Zu S. 250, Z. 25 v. u. — Beim Einleiten von NO in eine Lsg. von Strontiumammonium in fl. NH_3 scheidet sich langsam ein gelatinöser Nd. von $Sr(NO)_2$ ab, der beim Verdunsten des NH_3 in ein weißes Pulver übergeht. G. ROEDERER (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 719; *C.-B.* **1906**, II, 1163).

Stickoxyd.

Zu S. 252, Z. 3 v. u. — Leitet man reinen N und W.-Dampf über einen NERNST'schen Glühkörper (ca. 2000°), so entstehen Spuren NO. Mittels einer starken Funkenstrecke von 0.7 cm erhält man bei gleichen Volumteilen N und Wasserdampf in 2 Stunden 2 bis 4 ccm NO bzw. H. O. F. TOWER (*Ber.* **38**, (1905) 2945). F. FISCHER u. H. MARX (*Ber.* **39**, (1906) 2557, 3631; *Ber.* **40**, (1907) 443; *Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1291) fanden, daß das Auftreten von Ozon und NO unter den Prodd. der Lufterhitzung von der Geschwindigkeit abhängig ist, mit welcher die ausströmende Luft auf den glühenden NERNST-Stift trifft. Bei trockener Luft liegt der Uebergangspunkt bei der Ausströmungsgeschwindigkeit von 5.2 m in der Sekunde. Bei geringerer Windgeschwindigkeit entsteht mehr NO als Ozon. Oberhalb der Geschwindigkeit von 5.5 m entsteht vorwiegend Ozon. Bei Verwendung von feuchter Luft entsteht neben Ozon Wasserstoffperoxyd. — Ueber die B. von NO aus N und O bei hohen Temperaturen siehe besonders auch MUTHMANN u. HOFER (*Ber.* **36**, (1903) 438); ferner W. NERNST (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 213).

Zu S. 253, Z. 18 v. u. — Ueber die Darst. von NO bei der Gewinnung von HNO_3 aus Luftstickstoff durch elektrische Endladungen siehe S. 297, ferner diesen Nachtrag S. 839. — Ueber einen Apparat zur fraktionierten Dest. von fl. NO siehe R. W. GRAY (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1601).

Zu S. 253, Z. 10 v. u. — Das Gewicht von 1 l sorgfältigst gereinigtem NO (nach 10 neuen Bestst.) = 1.3406 g bei 0° und 760 mm. R. W. GRAY (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 156; *J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1601; *C.-B.* **1905**, II, 14).

Zu S. 253, letzte Z. v. u. — Nach W. NERNST (*Ges. Wiss. Göttingen* **1906**, 1; *C.-B.* **1906**, II, 399) beträgt der Wert der von ihm definierten „Chemischen Konstanten" für Stickoxyd ca. 3.7.

Zu S. 254, Z. 9 v. o. — Ueber die Kompressibilität von NO oberhalb 1 Atm. siehe A. JAQUEROD u. O. SCHEUER (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1384).

Zu S. 254, Z. 23 v. u. — Löslichkeit von NO bei 18° und 760 mm in

90%iger H_2SO_4	0.0193%	60%iger H_2SO_4	0.0118%
80 „ „	0.0117 „	50 „ „	0.0120 „ im Mittel.
70 „ „	0.0113 „		

O. F. TOWER (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 382; *C.-B.* **1906**, II, 1383).

Zu S. 254, Z. 19 v. u. — Ueber Absorption von NO durch Flüssigkeiten siehe auch L. W. WINKLER (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 344).

Zu S. 255, Z. 11 v. o. — NO dissoziiert schon in mäßigen Zeiträumen bei 689° in kleinen, jedoch meßbaren Beträgen. Einfluß der Feuchtigkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit war nicht zu konstatieren. K. JELLINEK (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 229). Siehe dort auch über die Zersetzungsgeschwindigkeit von NO.

Zu S. 255, 5). — Ueber die Einw. von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft auf NO vgl. LUNGE u. BERL (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 1243).

Zu S. 255, letzte Z. v. u. — NO geht beim Zusammentreffen mit O

schnell in N_2O_3 über, und letzteres oxydiert sich langsam weiter zu NO_2 bzw. N_2O_4. Die beiden Reaktionszeiten verhalten sich wie ca. 1 : 100. F. Raschig (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1281; *C.-B.* **1905**, II, 932). Dagegen glauben G. Lunge u. E. Berl (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 807; *C.-B.* **1906**, II, 366), daß die Oxydation von NO direkt zu NO_2 und nicht über N_2O_3 als Zwischenstufe führt. Entgegen Raschig, der einen Knick in der Reaktionskurve an dem Punkt fand, wo nach ihm das NO sehr schnell in N_2O_3 übergegangen ist, das dann viel langsamer zu N_2O_4 werden soll, fanden sie eine stetige Kurve, wie es die Reaktionskinetik bei einer einfachen Zeitreaktion $2NO + O_2 = N_2O_4$ (bzw. $2NO_2$) erwarten läßt. Die Rk. verläuft trimolekular.

Zu S. 257, Z. 24 v. o. — NO und Fl reagieren sogleich miteinander unter Entflammung. Läßt man Fl auf überschüssiges NO einwirken, so entsteht keine flüchtige Fl-N-Verb.; durch die sich entwickelnde Reaktionswärme wird das NO in N und O gespalten, welch letzterer mit dem überschüssigen NO Stickstofftetroxyd bildet. Bei der Einw. von NO auf überschüssiges Fl bildet sich bei der Temperatur des fl. O ein fester weißer Körper, der sich bei steigender Temperatur in eine farblose, leicht verdampfende Fl. umwandelt. Gleichzeitig kondensiert sich in der auf -80^0 abgekühlten Röhre eine andere farblose Fl., während ein die aktiven Eigenschaften des Fl zeigendes Gas entweicht. Schließlich verdampft auch die bei -80^0 kondensierte Fl.; das sich entwickelnde Gas enthält N, Fl und Sauerstoff. H. Moissan u. P. Lebeau (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1573; *Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, 221; *C.-B.* **1905**, II, 203, 292).

Zu S. 257, Z. 10 v. u. — Zwischen NO und NO_2 scheint ein Gleichgewichtszustand $NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$ zu bestehen, der bei Zimmertemperatur allerdings weit nach links liegt. H. Le Blanc u. Niiranen (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 541; *C.-B.* **1906**, II, 910). —

Zu S. 259, letzte Z. v. u. — Eingehende Verss. über die Wirkung des Druckes, den Einfluß indifferenter Substanzen, den Einfluß der Eisenkonzentration, den Einfluß freier Säure, den Einfluß der Temperatur, ferner Verss. zur Gewinnung fester Verbindungen und Verss. in alkoholischer Lsg. siehe bei W. Manchot u. K. Zechentmeyer (*Ann.* **350**, (1906) 368; *C.-B.* **1907**, I, 608). Siehe auch V. Kohlschütter u. M. Kutscheroff (*Ber.* **40**. (1907) 873).

Zu S. 260, Z. 18 v. u. — Ueber die Einw. von NO auf Chromosalze siehe auch J. Sand u. O. Burger (*Ber.* **39**, (1906) 1771). —

Zu S. 261, Z. 4 v. o. — Ueber einen Apparat zur Dest. von fl. NO siehe R. W. Gray (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 160; *C.-B.* **1905**, II, 1772).

Stickstofftrioxyd.

Zu S. 262, Z. 7 v. o. — Ueber die B. von N_2O_3 aus NO und O siehe auch diesen Nachtrag S. 835, letzte Zeile v. u. —

Zu S. 262, Z. 20 v. o. — Ueber die B. von N_2O_3 aus N_2O_4 siehe auch diesen Nachtrag S. 827, Z. 25 v. o.. —

Zu S. 264, Z. 5 v. u. — 6. Von Natronlauge wird N_2O_3 nicht ganz leicht aufgenommen. Beim Lösen entsteht nicht reines Nitrit, sondern ein Teil spaltet sich in $NO + NO_2$, von denen ersteres entweicht, letzteres zum molekularen Gemisch von Nitrat und Nitrit wird. F. Raschig (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1281; *C.-B.* **1905**, II, 932). —

Salpetrige Säure.

Zu S. 265, Z. 24 v. u. — Meerwasser enthält nur äußerst geringe Mengen HNO_2. E. Bödtker (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 956). —

Zu S. 266, Z. 4 v. u. — Beim Verbrennen von CO, Acetylen, S, C und Holz in fl. Luft wurde stets salpetrige Säure erhalten. F. Fischer u. F. Brähmer (*Ber.* **39**, (1906) 940). —

Zu S. 266, Z. 27 v. o. — Oberhalb einer bestimmten Temperaturgrenze (ca. 650°) wird ein Gemisch von NH_3 mit O (bzw. Luft) durch Schwermetalloxyde (Fe_2O_3, CuO oder Gemenge beider) nicht zu HNO_3, sondern zu salpetriger Säure. Leitet man z. B. ein Gemisch von NH_3 (4 bis 5 Volumprozent) und Luft über (auf 700° erhitztes) Fe_2O_3, so erhält man einen kontinuierlichen Strom von Salpetrigsäuregas, der beim Einleiten in Natron- oder Sodalsg. Nitrit gibt. Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. (*D. R.-P.* 168272 (1903); *C.-B.* **1906**, I, 1198).

Zu S. 267, Z. 19 v. o. — Beim Verdampfen von Wasser wird nie NH_4NO_2 gebildet, wenn die Luft nitritfrei ist. N. Smith (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 39).

Zu S. 267, Z. 27 v. o. — Ueber B. von Nitriten aus NH_3 in Ggw. von Katalysatoren (Metallen und Metalloxyden) siehe diesen Nachtrag S. 831, Z. 20 v. u. —

Zu S. 268, Z. 2 v. o. — C. F. Boehringer u. Söhne, *D. R.-P.* 174737 (1903), reduzieren Nitrate zu Nitriten durch Elektrolyse von nahezu siedenden Nitratlsgg. mit Hg als Kathode. Siehe auch Duparc, Ch. Couchet u. R. C. Schlosser (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 655; *C.-B.* **1906**, II, 1160). — Um NH_3 elektrolytisch zu oxydieren ist neben Cu die Ggw. eines freien Alkalis oder einer alkal. Erde nötig; hierdurch wird ermöglicht, hoch konzentrierte Nitritlsgg. mit geringem Nitratgehalt zu erhalten. Bei steigendem Nitritgehalt wird auch in Ggw. von viel Alkali ein erheblicher Stromanteil zur Oxydation des Nitrits verbraucht. Schließlich tritt möglicherweise ein Gleichgewicht ein zwischen Nitrit- und Nitratbildung. W. Traube u. A. Biltz (*Ber.* **39**, (1906) 166; *C.-B.* **1906**, I, 636). — Ueber die Abhängigkeit der elektrolytischen Oxydation vom Anodenmaterial siehe E. Müller u. F. Spitzer (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 917).

Zu S. 269, Z. 24 v. u. — Nach E. Bauer (*Z. physik. Chem.* **56**, (1906) 215; *C.-B.* **1906**, II, 674) ist die Dissoziationskonstante K der $HNO_2 = 6.4 \times 10^{-4}$ (bis auf 8 bis 10 %) unsicher). Die salpetrige Säure ist somit keine sehr schwache Säure. Die Wanderungsgeschwindigkeit des NO'_2-Ions fand Bauer zu 58. —

Zu S. 269, Z. 2 v. u. — H_2O_2 führt in wss., sauren Lsgg. HNO_2 fast momentan und völlig quantitativ in HNO_3 über. M. Busch (*Ber.* **39**, (1906) 1401). —

Zu S. 273, Z. 18 v. o. — Die Diphenylaminreaktion wird durch HNO_2 nicht nur nicht veranlaßt, sondern bei Ggw. von wenig HNO_3 sogar zerstört. P. Soltsien (*Pharm. Ztg.* **51**, (1906) 765). —

Zu S. 274, Z. 12 v. o. — Ueber eine volumetrische Best. der HNO_3 mittels $Ce(SO_4)_2$ siehe G. Barbieri (*Chem. Ztg.* **29**, 668; *C.-B.* **1905**, II, 854).

Ammoniumnitrit. — Zu S. 276, Z. 27 v. o. — Der Zerfall von in W. gelöstem NH_4NO_2 ist eine bimolekulare Rk. (nur scheinbar monomolekular), an der das Nitrit und die hydrolytisch abgespaltene salpetrige Säure teilnehmen. W. Biltz u. W. Gahl (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 409; *C.-B.* **1905**, II, 294).

Stickstofftetroxyd.

Zu S. 277, Z. 13 v. u. — Bei der Elektrolyse von geschmolzenen Alkalinitraten bestehen die Anodengase ausschließlich aus O und Stickstofftetroxyd. A. Bogrodski (*J. russ. phys. Ges.* **37**, 703; *C.-B.* **1905**, II, 954). —

Zu S. 278, Z. 2 v. o. — Ueber die Vereinigung von NO mit O siehe auch diesen Nachtrag S. 835, letzte Zeile v. u. —

Zu S. 279, Z. 15 v. o. — N_2O_4 beginnt unter dem Druck von 720 mm fast genau bei 20° zu sieden. G. LUNGE u. E. BERL (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 807). —

Zu S. 283, Z. 20 v. u. — Bringt man fl., auf —80° abgekühltes NH_3 mit festem N_2O_4 derselben Temperatur zusammen, so erfolgt heftige Explosion unter Entw. weißer Dämpfe. Die Rk. ist weniger heftig, wenn man einen Strom von trocknem, auf —20° abgekühltem NH_3 in die Nähe des ebenfalls abgekühlten, in einer tubulierten Retorte befindlichen Stickstofftetroxyds bringt. Das dann sich entwickelnde Gas ist N (Hauptmenge) und NO. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge des letzteren zu. Nach Beendigung der Rk. befindet sich in der Retorte feuchtes NH_4NO_3; eine geringe Menge NH_4NO_2 ist im wss. Destillat enthalten. Die Hauptreaktion verläuft nach: $3NO_2 + 4NH_3 = 7N + 6H_2O$; $3NO_2 + 2NH_3 + H_2O = NO + 2NH_4NO_3$. — Mit NH_4Cl reagiert NO_2 in der Kälte langsam; Beendigung der Rk. wird erreicht durch einiges Erhitzen im Rohr auf 100°. Reaktionsverlauf: $4NO_2 + 3NH_4Cl = 2N_2O + 3N + 3Cl + 6H_2O$; $5NO_2 + 4NH_4Cl = 2NOCl + 7N + 2Cl + 8H_2O$; $4NO_2 + H_2O = N_2O_3 + 2HNO_3$. — NH_4NO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ reagieren unter den gleichen Bedingungen nach: $NH_4NO_3 + 2NO_2 = 2N + 2HNO_3 + H_2O$; $(NH_4)_2SO_4 + 4NO_2 = 4N + 2HNO_3 + H_2SO_4 + 2H_2O$. BESSON u. ROSSET (*Compt. rend.* **142**, (1906) 633; *C.-B.* **1906**, I, 1319). —

Zu S. 283, Z. 10 v. u. — N_2O_4 wirkt bei Ggw. von W. nicht direkt auf SO_2 ein, sondern löst sich zu HNO_3 und HNO_2 auf, von denen nur letztere auf SO_2 wirkt. F. RASCHIG (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1281; *C.-B.* **1905**, II, 932). —

Zu S. 284, Z. 13 v. o. — Das bei der Vergasung von fl. N_2O_4 entstehende Gemisch von NO_2 und N_2O_4 wird von konz. H_2SO_4 im geeigneten Absorptionsapparat vollständig absorbiert. G. LUNGE u. E. BERL (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 807). —

Zu S. 284, Z. 19 v. o. — NO_2 und Fl reagieren bei gewöhnlicher Temperatur nicht miteinander. H. MOISSAN u. P. LEBEAU (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1573; *Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, 221; *C.-B.* **1905**, II, 203, 292). —

Zu S. 285, Z. 16 v. u. — N_2O_4 löst sich glatt in Natronlauge zum molekularen Gemisch von Nitrat und Nitrit. F. RASCHIG (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1281). Verdünnte Natronlauge gibt mit Stickstofftetroxyd das richtige Verhältnis zwischen Nitrat und Nitrit, jedoch nur, wenn sich N_2O_4 in fl. Zustand befindet oder wenn es als Gas durch ein inertes anderes Gas verdünnt ist; ist es dagegen gemischt mit O bzw. Luft, so erfolgt beim Lösen eine teilweise Oxydation des Nitrits im Entstehungszustand zu Nitrat, und das Verhältnis zwischen Nitrit und Nitrat verschiebt sich zugunsten des letzteren. G. LUNGE u. E. BERL (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 807; *C.-B.* **1906**, II, 366). —

Zu S. 286, Z. 16 v. u. — Ueber eine auf Grund thermochemischer Ueberlegungen aufgestellte Konstitutionsformel siehe THOMLINSON (*Chem. N.* **95**, (1907) 50; *C.-B.* **1907**, I, 690).

Salpetersäure.

Zu S. 291, Z. 5 v. u. — Bei der TESLA'schen Büschelentladung entsteht ebenfalls aus N und O in Ggw. von Wasser Salpetersäure. A. FINDLAY (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 129). — Die Synthese der HNO_3 gelingt auch mittels dunkler elektrischer Entladung bei gewöhnlicher Temperatur nach: $2N + 5O + H_2O = 2HNO_3$. Die Vereinigungsgeschwindigkeit nimmt im Verlauf der Rk. ab. BERTHELOT (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1367; *Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, 145; *C.-B.* **1906**, II, 403, 181). —

Zu S. 292, Z. 27 v. u. — Die von WÖHLER (*Ber.* **36**, (1903) 3475) bestätigte Beobachtung LOEW's (*Ber.* **23**, (1890) 1443), daß mit KOH-Lsg. befeuchtetes Platinschwarz Spuren von HNO_3 (neben NH_3) bildet, konnte dahin erweitert werden, daß Platin-Schwarz, das

mit nur wenig W. befeuchtet wurde, in wenig Monaten nachweisbare Mengen NH_3 und HNO_3 bildet. O. Loew u. K. Aso (*Bull. of the College of Agric.* Tokyo **7**, (1906) 1; *C.-B.* **1906**, II, 492).

Zu S. 292, 2). — Ueber die Einw. von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft auf NO vgl. Lunge u. Berl (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 1243).

Zu S. 293, Z. 6 v. o. — Ueber die spontane Oxydation von NH_3 zu Nitrat und Nitrit in Ggw. von gewissen Katalysatoren siehe diesen Nachtrag S. 831, Z. 20 v. u.

Zu S. 293, Z. 20 v. u. — Alkalipersulfat oxydiert in alkalischer Lsg. freies NH_3 auch ohne Katalysator schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich glatt zu HNO_3. R. Kempf (*Ber.* **38**, (1905) 3972).

Zu S. 294, unten. — Haselhof und Bredemann (*Landw. Jahrbb.* **35**, 381; *C.-B.* **1906**, I, 1896) beschreiben Vorkommen und Verbreitung anaerob lebender Bakterienformen, die freien Luftstickstoff binden können. Sie scheinen im Boden und auf dem Laub der Waldbäume reichlich vertreten zu sein. Siehe auch R. Thiele (*Landw. Versuchstat..* **63**, 161); H. Warmbold (*Landw. Jahrbb.* **35**, 1); H. Pringsheim (*C.-B. f. Bakteriol.* II. Abt. **16**, 795). Ueber die chemischen Vorgänge bei der Assimilation des elementaren N durch Azobakter und Radiobakter siehe J. Stoklasa (*Z. f. Rübenzuck. Ind.* **1906**, 815). Zusammenfassende Darst. der Literatur über die Assimilation des freien elementaren N durch Mikroorganismen von J. Vogel (*C.-B. f. Bakteriol.* II. Abt. **15**, 33).

Zu S. 297, Z. 8 v. o. — Ueber das Verfahren von Skoglund s. auch A. T. Otto (*Z. f. d. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen*, I, 325; *C.-B.* **1906**, II, 1886).

Zu S. 297, Z. 10 v. o. — Um möglichst gleichmäßige Dest. der HNO_3 bei ihrer Darst. zu erzielen und das Ueberschäumen zu verhindern, wird der Salpeter und die H_2SO_4 gleichzeitig (aber getrennt), möglichst unter Luftabschluß, allmählich in solchem Maße in die heiße Retorte eingeführt, daß in dieser konstant eine oberhalb 140° (bei ca. 170 bis 180°) liegende Temperatur erhalten bleibt. Chem. Fabrik Griesheim-Elektron (*D. R.-P.* 170532 (1904); *C.-B.* **1906**, II, 185). — Ueber die Zers. von Salpeter mit H_2SO_4 siehe ferner Winteler (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 820, 822); O. Guttmann (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 934 u. 1185).

Zu S. 298, Z. 21. — Ueber die Theorie und die Praxis der Darst. von HNO_3 aus Luftstickstoff, bzw. der Oxydation von elementarem N siehe auch: W. Nernst (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 527; *Ges. Wiss., Götting.* **1904**, Heft 4); J. Brode („*Oxydation des N in der Hochspannungsflamme*", *Halle a. S.*, **1905**); F. Winteler (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1278); Ph. Guye (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 85); L. Friderich (*Monit. scient.* [4] **20**, I, 332); Bodenstein (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 14); J. Brode (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 752); O. Scheuer (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 565); A. Stavenhagen (*Ber.* **38**, (1905) 2171); F. v. Lepel (*Ber.* **38**, (1905) 2524); A. Neuburger (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 977); E. Warburg u. G. Leithäuser (*Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 743); F. Fischer u. H. Marx (*Ber.* **39**, (1906) 2557, 3631); F. Förster (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 525, 529); J. Kaudy (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 545); Atmospheric-Products Co. (*D. R.-P.* 179288 (1902); *C.-B.* **1907**, I, 432).

Zu S. 299, Z. 20 v. o. — O. Dieffenbach (*D. R.-P.* 174736 (1903); *C.-B.* **1906**, II, 1091) konzentriert verdünnte HNO_3 statt mit H_2SO_4 mit Polysulfaten der Alkalien, z. B. $Na_2S_2O_7,H_2SO_4$. — Ueber einen Apparat zur Konzentrierung von HNO_3 siehe R. Evers (*D. R.-P.* 176369 (1903); *C.-B.* **1906**, II, 1668). — Ueber eine elektrolytische Methode der Konzentrierung von verd. HNO_3 siehe Salpeters.-Industrie-Ges., *D. R.-P.* 180052.

Zu S. 301, Z. 21 v. o. — Ueber die Neutralisationswärme der HNO_3 beim Neutralisieren mit KOH und NaOH siehe auch A. Wörmann (*Ann. Phys.* [4] **18**, (1905) 775).

Zu S. 301, Z. 23 v. o. — HNO_3 veranlaßt in ätherischer Lsg. normale Siedepunktserhöhung und besitzt unter diesen Verhältnissen also das einfache Molekulargewicht. Die Verss. über das Teilungsverhältnis zwischen W. und Ae. ergaben strenge Gültigkeit des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes in der wss. Phase; doch besteht die Möglichkeit, daß in verdünnteren Lsgg. Abweichungen auftreten. P. Bogdan (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 824; **12**, (1906) 489; *C.-B.* **1906**, I, 11; **1906**, II, 744). In äth. Lsgg., die mit W. gesättigt sind, besitzt die HNO_3 nicht ihr normales Mol.-Gew.; in sehr verd. Lsgg. ($<$ 0.15 n) dieser Art scheint eine Dissoziation einzutreten; in konzentrierteren Lsgg. ist das Mol.-Gew. höher als normal.

Zu S. 304, Z. 25 v. u. — Tabelle der DD. der HNO_3 von W. C. Ferguson (*J. Soc. Chem. Ind.* **24**, 781). — Ueber die Gehaltsbestimmung der HNO_3 durch die D. siehe Winteler (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 689, 1009) und G. Lunge (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 933 u. 1072).

Zu S. 304, Z. 27 v. u. — Die Dampfdruckkurve einer Serie von reinen HNO_3-Wasser-Gemischen (D. = 1.400 bis 1.510) bei 15° ist stark konkav und liegt stark unter der Verbindungslinie HNO_3—H_2O, was anzeigt, daß Wasserzusatz eine bedeutende Verringerung der Anzahl der freien HNO_3-Moleküle hervorruft. Der Zusatz der ersten 35 % H_2O erniedrigt den Dampfdruck der reinen HNO_3 um 80—90 %. A. Ssaposhnikow (*J. russ. phys. Ges.* **37**, 374; *Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 225; *C.-B.* **1905**, II, 381, 1153).

Zu S. 307, Z. 13 v. u. — Ueber die Reduktion der HNO_3 durch Wechselstrom siehe A. Brochet u. J. Petit (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 441).

Zu S. 310, Z. 2 v. o. — Bei der Dest. von wasserfreier HNO_3 mit ebensolcher HFl ging zuerst fast reine HFl, dann ein Gemisch beider SS. über. Bildung einer chemischen Verb. war nicht zu bemerken. O. Ruff u. K. Stäuber (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1370; *C.-B.* **1905**, II, 1484).

Zu S. 310, Z. 27 v. u. — Mit H_2SO_4 läßt sich die HNO_3 in jedem Verhältnis mischen. A. Ssaposchnikow (*J. russ. phys. Ges.* **35**, 1098; *J. B.* **1903**, 384) stellte die folgende Tabellen der Dampfspannungen, DD. und spez. Leitfähigkeiten von HNO_3-H_2SO_4-Gemischen verschiedenen Prozentgehaltes auf:

Gew.-Proz.		Dampfspannung bei 25°
HNO_3	H_2SO_4	mm
100.00	0.00	46.20
97.23	2.77	41.24
90.05	9.95	40.80
81.21	18.79	40.87
70.06	29.94	39.10
60.24	39.76	34.48
50.28	49.72	30.30
40.10	59.90	25.30
30.20	69.80	19.38
20.23	79.77	12.50
10.47	89.53	5.00

Gew.-Proc.		D^{25}_{25}.	Spez. Leitfähigkeit
HNO_3	H_2SO_4		$x \cdot 10^{-4}$
100.00	0.00	1.5100	479.7
99.00	1.00	1.5131	422.7
97.95	2.05	1.5211	379.0
94.88	5.12	1.5397	433.0
90.31	9.69	1.5670	517.5
80.60	19.40	1.6192	619.5
70.69	29.31	1.6608	659.2
61.34	38.66	1.7087	670.1
49.64	50.36	1.7506	681.7
40.67	59.33	1.7898	714.5
30.64	69.36	1.8213	761.7
20.94	79.06	1.8595	807.9
12.54	87.46	1.8807	905.2
10.68	89.32	1.8810	954.7
7.80	92.20	1.8734	1013.0
5.25	94.75	1.8638	974.1
2.79	97.21	1.8514	787.9
0.00	100.00	1.8380	145.8

(Die Dampfspannung wurde dabei nach der dynamischen Methode von Doyer (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 481; *J. B.* **1890**, 153) bei 25° bestimmt. Die D^{15}_{15}. der angewendeten H_2SO_4 war 1.8410; die Salpeters. hatte D^{15}_{15}. = 1.5144 und enthielt 98.95 % HNO_3 und 0.88 % N_2O_4. — Die D. der Mischungen wurde bei 25° im Ostwald'schen Pyknometer mit einer Salpeters. v. 94.85 % HNO_3, 2.98 % N_2O_4 und 2.67 % H_2O ausgeführt. Die verwendete H_2SO_4 war reines Monohydrat.) — Aus den gefundenen Werten schließt Ssaposchnikow, daß bei Ggw. von 75 % und mehr H_2SO_4 ein Teil der HNO_3 W. abgibt und zu N_2O_5 wird. Andere chemische Einw. der SS. aufeinander ist auf Grund der Verss. nicht anzunehmen. Siehe auch A. Ssaposchnikow (*J. russ. phys. Ges.* **36**, 518, 669; **37**, 374; *Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 697; **51**, (1905) 609; **53**, (1905) 225; *C.-B.* **1904**, II, 397, 685; **1905**, II, 381).

Zu S. 312, Z. 18 v. o. — Ueber die Passivität von Al gegen HNO_3 siehe auch Deventer (*Chemisch Weekblad* **4**, 69; *C.-B.* **1906**, I, 1017).

Zu S. 312, Z. 20 v. u. — Beim Lösen von Cu in HNO_3 ändern selbst kleine Mengen von Verunreinigungen des Metalles die Reaktion; doch steht die Aenderung nicht in direktem Verhältnis zur Menge der Verunreinigungen. J. H. Stansbie (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, 45; *C.-B.* **1906**, I, 904; ferner *J. Soc. Chem. Ind.* 25, 1071; *C.-B.* **1907**, I, 324).

Zu S. 317, Z. 24 v. o. — P. Klason u. T. Carlson (*Ber.* **39**, (1906) 2752) schließen aus der B. von Alkalinitriten und gefärbten harzartigen Prodd. neben Alkalinitraten bei der Verseifung von Alkylnitraten, daß die HNO_3 unter Umständen als Persäure H.O.O.NO reagiert und entsprechende Derivate gibt. Bei der normalen Verseifung geht der Peroxydcharakter auf das Alkalisalz über: $C_2H_5.O.O.NO + KOH = K.O.O.NO + C_2H_5OH$, bei der Verseifung unter Nitritbildung auf den Alkohol: $C_2H_5.O.O.NO + KOH = K.O.NO + C_2H_5.O.OH$. Eine Stütze findet diese Auffassung darin, daß bei der Verseifung zugesetzte Alkylsulfhydrate wie durch H_2O_2 zu Disulfiden oxydiert werden.

Zu S. 317, Z. 24 v. u. — Bemerkung: Sehr viele Filtrierpapiere enthalten HNO_3, was bei Wasser- und Milchunterss. zu beachten ist. P. Soltsien (*Pharm. Ztg.* **51**, (1906) 765).

Zu S. 318, Z. 9 v. o. — Siehe auch P. Soltsien (*Pharm. Ztg.* **51**, (1906) 765; *C.-B.* **1906**, II, 1020).

Zu S. 318, Z. 27. — Die intensiven Farbenerscheinungen beim Nachweis der HNO_3 mittels Diphenylamin + konz. H_2SO_4 sind auf B. von Tetraphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N—N(C_6H_5)_2$ zurückzuführen. H. Wieland u. St. Gambarjan (*Ber.* **39**, (1906) 1499). — Ggw. von viel HNO_2 neben wenig HNO_3 vermag das Eintreten der Farbenreaktion mit Diphenylamin zu verhindern. P. Soltsien (*Pharm. Ztg.* **51**, (1906) 765). —

Zu S. 318, Z. 21 v. u. — Bei Ggw. von HNO_2 neben HNO_3 tritt nicht Rotfärbung mit Brucinlsg. auf, sondern die Fl. wird gelbrot und dann schnell ganz gelb, wodurch die Bildung des gefärbten Ringes stark verhindert wird. P. Soltsien (*Pharm. Ztg.* **51**, (1906) 765). —

Zu S. 318, Z. 3 v. u. — Eine Lsg., die in 1 ccm nur 0.0000075 g HNO_3 enthält, gibt mit 5 bis 6 Tropfen 10 %iger Nitronacetatlsg. nach 5 Stunden noch deutlichen Nd. von Nitronnitrat. M. Busch u. G. Mehrtens (*Ber.* **38**, (1905) 4049). Ueber die Verwendung von „Nitron" siehe auch H. Leffmann (*J. Franklin Inst.* **162**, 371; *C.-B.* **1907**, I, 372); H. L. Visser (*Chemisch Weekblad* **3**, 743; *C.-B.* **1907**, I, 302). —

Zu S. 319, Z. 6 v. o. — C. Reichard (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 790) schlägt Arbutin und Berberin zum Nachweis von HNO_3 vor. —

Zu S. 320, Z. 6 v. o. — Ueber die Best. des N in Nitraten mittels Oxalsäure siehe Débourdeaux (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1668; *C.-B.* **1903**, II, 463); W. van Dam (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **25**, 291; *C.-B.* **1906**, II, 1872). —

Zu S. 321, Z. 19 v. u. — M. Busch (*Ber.* **39**, (1906) 1401) bestimmt HNO_3 und HNO_2 nebeneinander, indem er in der einen Hälfte der Fl. volumetrisch mit $KMnO_4$ die HNO_2 bestimmt, in der andern mit H_2O_2 die HNO_2 oxydiert und dann die gesamte HNO_3 als Nitron-Nitrat ausfällt. —

Ammoniumnitrat. — Zu S. 322, Z. 20 v. u. — Ueber Gewinnung von NH_4NO_3 unter Verwendung NH_2-haltiger Destillationsgase der Kohle siehe W. Feld (*D. R.-P.* 177172 (1905); *C.-B.* **1906**, II, 1744). Siehe ferner W. Feld (*D. R.-P.* 178620 (1905); *C.-B.* **1907**, I, 432).

Zu S. 324, Z. 22 v. o. — Ueber die Oberflächenspannung von NH_4NO_3-Lsg. siehe C. Forch (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 744). —

Zu S. 324, Z. 14 v. u. — Ueber die Löslichkeit von NH_4NO_3 in Aethyl- und Methylalkohol, W. und wss. Alkoholen bei verschiedenen Temperaturen siehe A. Fleckenstein (*Physikal. Z.* **6**, 419; *C.-B.* **1905**, II, 424). Für A. steigt die Löslichkeit mit der Temperatur sehr schwach und linear; für W. und Methylalkohol steigt die Löslichkeit stärker als die Temperatur. Zusatz von A. zum W. vermindert die Löslichkeit des NH_4NO_3, Zusatz von Methylalkohol erhöht sie. —

Zu S. 325, Z. 16 v. o. — Ein Gemisch von NH_4NO_3 mit Al-Pulver soll als guter Sprengstoff verwendbar sein. G. Roth (*D. R.-P.* 172327 (1900); *C.-B.* **1906**, II, 840).

Uebersalpetersäure-Anhydrid.

Zu S. 328, Z. 20 v. o. — Die Verb. N_2O_6 bildet sich bei der Einw. von Ozon irgendwelcher Herkunft auf nitrose Gase. E. Warburg u. G. Leithäuser (*Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 743; *C.-B.* **1906**, II, 743).

Auf S. 328 ist einzuschieben:

KII. Persalpetersäure.

Durch Einw. von Na_2O_2 auf Lsgg. von Nitraten entstehen sog. „Pernitrate“. — Löst man 100 g KNO_3 in einem Gemisch von 200 ccm W. und 1200 g A., kühlt die Lsg. in einer Kältemischung und trägt allmählich 160 g Na_2O_2 ein, so erhält man auf Zusatz von weiteren 1500 g A. eine amorphe Fällung von Kaliumpernitrat, von welcher schnell abfiltriert wird. Beim Eindunsten des Filtrats wird der größere Teil des Salzes kristallisiert gewonnen. Reaktionsverlauf: $KNO_3 + Na_2O_2 + H_2O = KNO_4 + 2NaOH$. Bei der Zers. mittels W. oder SS. entsteht H_2O_2 oder Sauerstoff. E. Piñerua-Alvarez (*Ann. chim. anal. appl.* **11**, (1906) 401; *Chem. N.* 94, (1906) 269; *C.-B.* **1907**, I, 86).

W. Schlenk.

SCHWEFEL.

Vorkommen und Bildung. — Zu S. 333, unter II, 1, a. — Vork. in Maybee, Michigan, in Dolomit zusammen mit Cölestin, Calcit und Gips vgl. Kraus u. Hunt (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **21**, (1906) 237; *C.-B.* **1906**, 1, 1185). — In Louisiana an der Golfküste bei Iberia und Calcasien befindet sich unter einem von Triebsand unterlagerten Sumpfe ein mächtiges, 350 Fuß tiefes Schwefellager. — In Texas ist S als derbe, bläulichgraue M. oder in Form kleiner Kristalle in Gips eingewachsen. — Der erloschene Sunset Mountain in Arizona enthält im Krater reichlich S als Sublimationsprod. — In Nevada macht Schwefel 8 bis 90% von Ca- und Mg-haltigen Gesteinen aus. Pratt (*Min. Resources of the United States* **1903**, 29; *N. Jahrb. Mineral.* **1906**, 1, 328; *C.-B.* **1906**, 2, 454). — Schmutziggelber Mergel von Miera und Valea-Sărei (Putna, Rumänien) enthält 19.03% S, zum Teil in schönen, bis 11 mm großen Kristallen, außerdem radiär angeordnete Kalkspatskalenoeder. Nicolau (*Annales scientifiques de l'Université de Jassy* **4**, (1906) 72; *C.-B.* **1906**, 2, 813). — Findet sich gediegen, verbunden mit Gips, in Texas im Nordosten von El. Paso, im Norden von Reeves County und bei Maverick Spring (hier sollen an einer Stelle bis zu 40 Fuß Tiefe 300000 t S lagern). Die B. des S durch Oxydation von H_2S geht noch vor sich. Richardson (*Univ. of Texas Min. Surv., Bull.* Nr. 9, 117; *N. Jahrb. Mineral.* **1906**, 2, 178; *C.-B.* **1906**, 2, 1866). — In der subkarpathischen Salzformation findet sich S als Imprägnation in harten Tertiärmergeln sehr verbreitet; sein Vork. ist immer an das von Gips und bituminösen Gesteinen gebunden. Die Annahme, daß er seine B. vulkanischer Tätigkeit verdankt, ist hinfällig, da sich am Außenrand des Karpathenbogens keine vulkanischen Erscheinungen während der Tertiärzeit nachweisen lassen. Wahrscheinlich ist der S durch Reduktion des Gipses bei Ggw. von Hydrokarbiden und W. entstanden. Mrazec (*Bull. Soc. des Sciences de Bucarest* **14**, (1905) 327; *C.-B.* **1905**, 2, 1046).

Zu S. 334, unter II, 2, γ. — Ueber den Zustand des S in den Eiweißkörpern vgl. Baikow (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 900; *C.-B.* **1905**, 2, 970). — Gehalt der Fäces an S und schwefelhaltigen Substanzen: v. Oefele (*Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **16**, (1906) 82; *C.-B.* **1906**, I, 1754).

Ueber die Wanderung des S in einer Melassespiritusfabrik vgl. Andrlick u. Staněk (*Z. f. Zuck.-Ind. Böhm.* **29**, (1905) 522; *C.-B.* **1903**, 2, 812; **1905**, 2, 419).

Darstellung. — Zu S. 334, Z. 6 v. u. — Lies 2 cbm statt 2 ccm.

Zu S. 335, Z. 26 v. o. — Aus dem 350 Fuß tiefen Schwefellager in Louisiana (vgl. oben) wird S gewonnen, indem ein weites Rohr, in dem sich engere Rohre befinden, hinabgelassen wird. Durch das weite Rohr hinabgepreßter Dampf schmilzt den S, der alsdann durch die engen Rohre heraufgepumpt wird. Pratt (*Min. Resources of the United States* **1903**, 29; *N. Jahrb. Mineral.* **1906**, 1, 328; *C. B.* **1906**, 2, 454). Vgl. ferner Lunge (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1009; *C.-B.* **1905**, 2, 522). —

Zu S. 335, Z. 19 v. u. — Zur Abscheidung des S aus den Sulfiden von Cu, Ag, Zn, Cd, Ni und Co unter gleichzeitiger Gewinnung der ammoniaklösl. Hydroxyde dieser Metalle werden die Sulfide in feiner Zerteilung der gleichzeitigen Einw. von wss. NH_3 und Luft ausgesetzt. In Ggw. der ammoniakalischen Lsg. zersetzt der O der Luft z. B. Cu_2S nach: $Cu_2S + O + NH_3 + nH_2O$

$= 2CuOH + S + NH_3 + (n-1) H_2O$, wobei das entstehende Cu_2O in dem wss. NH_3 gelöst und unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft in $Cu(OH)_2$ verwandelt wird. MALZAC (*D. R.-P.* 163473 (1904); *C. B.* **1905**, 2, 1615).

Darstellung aus Erdalkalisulfiden unter gleichzeitiger Gewinnung von Chloriden bzw. von S_2Cl_2: Bei direkter trockener Chlorierung der Erdalkalisulfide verläuft die Rk. in zwei scharf getrennten Phasen, etwa nach: I. $5BaS + 8Cl = BaS_5 + 4BaCl_2$; II. $BaS_5 + 2Cl = BaCl_2 + 5S$. Während die erste Phase sehr stürmisch und unter Erglühen verläuft, ist die weitere Einw. des Cl auf die Polysulfide eine langsame, zum Teil deshalb, weil die Polysulfide leicht schmelzen und dann dem Cl keine genügend große Oberfläche mehr darbieten. Der S wird daher sehr langsam in Freiheit gesetzt, und wenn man denselben als solchen und nicht in Form von S_2Cl_2 erhalten will, so muß der Chlorstrom ungemein verlangsamt werden, was die Gefahr in sich schließt, daß die Ofentemp. unter die zur Aufrechterhaltung der Rk. erforderliche sinkt. Daher ist es vorteilhafter, die in der ersten Phase entstandenen Polysulfide nicht durch trockene Chlorierung, sondern in wss. Lsg. durch S_2Cl_2 weiter zu zersetzen, nach: $BaS + S_2Cl_2 = BaCl_2 + 3S$; $BaS_3 + S_2Cl_2 = BaCl_2 + 5S$ usw. Man setzt daher die trockene Chlorierung so lange fort, bis das im Destillat in Form von S_2Cl_2 vorhandene Cl zur nachträglichen vollständigen Chlorierung des im Rückstand befindlichen Polysulfides ausreicht. Dies ist meist der Fall, wenn etwa $^1/_3$ bis $^2/_5$ des Gesamtschwefels in Form von S_2Cl_2 übergegangen ist. Man unterbricht dann den Chlorstrom, laugt das erkaltete Reaktionsprod. mit W. aus und trägt in die erhaltene, dunkelbraune Polysulfidlsg. unter Kühlung und Umrühren den oben gewonnenen S_2Cl_2 ein. Der ausgeschiedene S wird durch Umschmelzen gereinigt, die klare, überstehende Lsg. durch Eindampfen auf Erdalkalichlorid verarbeitet. — Will man einen Teil des S als solchen und einen Teil als S_2Cl_2 gewinnen, so wird die trockene Chlorierung etwas länger fortgesetzt, bis der gewünschte Ueberschuß an S_2Cl_2 erzielt ist. KONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE, *Nürnberg* (*D. R.-P.* 162913 (1904); *C.-B.* **1905**, 2, 1059).

Zu S. 335, Z. 4 v. u. — Zur Darst. aus H_2S oder H_2S-haltigen Gasgemischen in schachtförmigen oder ähnlich geformten Oefen (CLAUS-Ofen) empfehlen CHEM. FABRIK RHENANIA U. PROJAHN (*D. R.-P.* 173239 (1904); *C.-B.* **1906**, 2, 926) als Kontaktsubstanz statt Raseneisenerz Bauxit oder ähnlich zusammengesetzte aluminiumoxydhaltige Mineralien.

Zu S. 336, Z. 22 v. o. — Gewinnung aus den Abgasen der $(NH_4)_2SO_4$-Fabrikation: VAN EYNDHOVEN (*D. R.-P.* 170554 (1905); *C.-B.* **1906**, 2, 186).

Technische Reinigung des Rohschwefels. — Zu S. 336, Z. 15 v. u. — Zur Verdichtung von Schwefeldämpfen, die unter Umständen mit fremden Gasen oder Dämpfen gemischt sind, werden dieselben durch einen durch heftiges Peitschen von fl. S erzeugten Schwefelregen hindurchgeleitet; dabei wird der fl. S konstant auf der Schmelztemp. mittels einer heißen Salzlsg., die um den Schwefelbehälter zirkuliert, erhalten. Während des Durchströmens der Schwefeldämpfe durch den Schwefelregen findet ihre Verdichtung statt, während die ihnen beigemengten anderen Dämpfe und Gase nicht verdichtet werden und aus dem Schwefelbehälter entweichen. SOCIÉTÉ ANONYME MÉTALLURGIQUE „PROCÉDÉS DE LAVAL" (*D. R.-P.* 168870 (1904); *C.-B.* **1906**, 1, 1303). — Verfahren und Vorrichtung, um ein *ungleichmässiges* Niederschlagen der Schwefelblüte in den Kühlräumen zu verhindern, vgl. WALTER (*D. R.-P.* 177281 (1905); *C.-B.* **1906**, 2, 1742). —

Zu S. 336, Z. 1 v. u. — Ein weniger als 12 % in CS_2 unl. S enthaltendes Präparat kann nicht mehr als *reiner sublimierter* S gelten, sondern ist jedenfalls durch gemahlenen S verfälscht; ein höherer Gehalt an unl. S sagt hingegen noch nichts über die Reinheit der Ware. DOMERGUE (*C.-B. f. Min. u. Geol.* **1905**, 678; *C.-B.* **1906**, 1, 8); vgl. auch HECKEL (*Ann. chim. anal. appl.* **10**, (1905) 393; *C.-B.* **1905**, 2, 1482).

Zu S. 338, Z. 2 v. o. — Ueber die Kristallisationsverhältnisse des S vgl. auch GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* **28**, (1905) 157).

Rhombischer, oktaedrischer Schwefel, α-Schwefel. — Spezifisches Gewicht. — Zu S. 340, Z. 12 v. o. — Ueber die Dichte des S in Argon und Helium vgl. COOKE (*Proc. Roy. Soc.* **77**, (1906) Serie A, 148; *C.-B.* **1906**, 1, 897).

Optisches. — Zu S. 340, Z. 1 v. u. — Die Angabe, der S ist gelb, ist nur dann richtig, wenn die äußeren Bedingungen, vor allem die Temp., erwähnt werden. Mit steigender Temp. wächst seine Absorptionsfähigkeit

für Licht, mit sinkender nimmt sie ab. Er ändert die Farbe auch je nach der Substanz, mit welcher er in innige Berührung gebracht wird: der Quotient $\frac{E}{A}$ (E = Lichtemission; A = Lichtabsorption) erhält dadurch einen anderen Wert für ihn. — Ueber Einfluß von Art und Menge der beigemengten Substanz; ebenso über das Grundprinzip der Möglichkeit und Bedingungen der Darst. von verschieden farbigem Ultramarin vgl. Original. ROHLAND (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 375; *C.-B.* **1906**, 2, 5).

Spezifische Wärme. — Zu S. 341, Z. 15 v. o. — Zwischen —188 und +18° = 0.137. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **76**, (1905) 332); zwischen —190 und +14° = 0.135. FORCH u. NORDMEYER (*Wied. Ann.* [4] **20**, (1906) 423; *C.-B.* **1906**, 2, 300); zwischen 0 und —32° = 0.1719; zwischen 0 und —54° = 0.1728; zwischen 0 und —95° = 0.1751. WIGAND (*Wied. Ann.* [4] **22**, (1907) 93). Die geringen Abweichungen dieser Werte von den durch frühere Beobachter bestimmten haben zunächst ihren Grund in der Verschiedenheit der Temperaturgebiete (auch der Methoden), ferner aber in der Beschaffenheit der untersuchten Substanzen. KOPP hat natürlichen S untersucht, der beim Verbrennen stets Asche hinterläßt. BUNSEN's „rhombischer" S war alter Stangenschwefel. REGNAULT hat, wie WIGAND, Schwefelkristalle untersucht, die aus CS_2-Lsg. gewonnen waren; REGNAULT's Werte kommen denjenigen von WIGAND auch am nächsten. WIGAND.

Löslichkeit. — Zu S. 342. — Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. auch bei Umwandlungswärme in monoklinen Schwefel, S. 846. — Daselbst auch Löslichkeitsverhältnis des monoklinen zum rhombischen Schwefel.

In gefrierendem Br löst sich S ohne erhebliche Wärmeentw. zu S_2Br_2. In flüssigem Cl ist rhombischer S nur swl., Schwefelmilch ll. BECKMANN u. GEIB (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 96; *C.-B.* **1906**, 2, 1636).

Monokliner, prismatischer Schwefel, β-Schwefel. — *Spezifische Wärme.* — Zu S. 345, Z. 1 v. o. — Die spez. Wärme beträgt zwischen +15 und +97° = 0.1844; zwischen +15 und +98° = 0.20259. REGNAULT (*Pogg.* **51**, (1840) 225; **62**, (1844) 50); zwischen +15 und +98° = 0.20245. THOULET u. LAGARDE (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1512); zwischen 0 und +33° = 0.1774 (im Mittel); zwischen 0 und +52° = 0.1809. WIGAND (*Wied. Ann.* [4] **22**, (1907) 93). Die Abweichung der Zahlen WIGAND's von den früheren Beobachtungen erklärt sich dadurch, daß die von früheren Forschern untersuchten Präparate wohl wesentliche Mengen des amorphen unl. Schwefels enthielten, während die von WIGAND durch vorsichtiges, nicht zu lang ausgedehntes Erwärmen auf etwas über 120° aus reinstem krist. S dargestellten Präparate sich, bis auf wenige verschwindend kleine Flöckchen, vollständig in CS_2 lösten. WIGAND.

Gegenseitige Beziehungen von α- und β-Schwefel. — *Umwandlungsdauer.* Zu S. 346, Z. 14 v. o. — BRAUNS (*C.-B. f. Min. u. Geol.* **1905**, 678; *C.-B.* **1906**, 1, 8) beobachtete eine ungewöhnlich lange Beständigkeit des monoklinen prismatischen S an einem Präparate, das er sechs Jahre erhalten hat. Dasselbe ging verloren, indem es versehentlich erwärmt wurde, und indem die aus dem geschmolzenen S wieder entstandene unbeständige Modifikation nach einem Tage in die beständige rhombische überging. BRAUNS.

Umwandlungswärme. — Zu S. 346, Z. 23 v. u. — Nach BRÖNSTEDT (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 374; *C.-B.* **1906**, 1, 1591): Die Umwandlungswärme Q_0 für den Uebergang von α-S in β-S beträgt für 1 g Schwefel:

Forscher.	Umwandlungswärme.
MITSCHERLICH	2.27 kleine Kal. (gew. Temp.)
THOMSEN (*Thermochem. Untersuch.* II, 247)	20 „ „ „ „
FAVRE u. SILBERMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **37**, (1852) 434)	70 „ „ „ „
REICHER (*Z. Kryst.* **8**, (1884) 593)	2.5 „ „ (Umwandlungstemp.)
TAMMANN (*Kristallisieren und Schmelzen* **1903**, 275)	3.12 „ „ „
PERSON u. BRODIE (*daselbst*, 279)	—3.1 „ „ (ca. 117°)
BRÖNSTEDT (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 374)	2.40 „ „ (gew. Temp.)

Für die Umwandlungstemp. 95.4° ist nach TAMMANN $Q_0 = 3.12$ (vgl. Tabelle), somit der Temperaturkoeffizient, also $c_1 - c_2$ (c_1 und c_2 sind die Wärmekapazitäten) = 0.0075. Der Wert der *Umwandlungsaffinität* A (maximale Arbeit) berechnet sich dann aus der Formel $A = Q_0 \frac{T - T_0}{T_0} + (c_2 - c_1) \left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0)\right]$. — A läßt sich auch aus Löslichkeitsbestimmungen berechnen (Werte A_1, unten): Löslichkeitsverhältnisse für oktaedrischen und prismatischen Schwefel nach BRÖNSTEDT (s bedeutet die in 10 ccm Lsg. enthaltene Schwefelmenge in Grammen):

Lösungsmittel	Temp.	s (prism.)	s (okt.)	$\frac{\text{s (prism.)}}{\text{s (okt.)}}$
Benzol	18.6	0.2004	0.1512	1.32
	25.3	0.2335	0.1835	1.27
Chloroform	0	0.1101	0.0788	1.40
	15.5	0.1658	0.1253	1.33
	40.0	0.29	0.24	1.2
Aethyläther	0	0.0113	0.0080	1.41
	25.3	0.0256	0.0200	1.28
Aethylbromid	0	0.0852	0.0611	1.40
	25.3	0.1676	0.1307	1.28
Aethylformiat	0	0.0028	0.0019	1.4
Aethylalkohol	25.3	0.0066	0.0052	1.3

Das Löslichkeitsverhältnis ist vom Lösungsmittel also unabhängig. Da nun nach den Gasgesetzen die molekulare Umwandlungsaffinität $A_{mol} = 1.99\, T \ln \frac{\text{s (prism.)}}{\text{s (okt.)}}$ ist, so läßt sich aus diesen Daten A gleichfalls berechnen (Werte A_2, unten). Die auf beiden Wegen erhaltenen Werte für die Umwandlungsaffinität A stimmen gut überein:

Temp.:	0	15.5	18.6	25.3	95.4	100	120	150°
A_1 :	0.710	0.601	0.588	0.533	0	—0.0405	0.2221	0.5086
A_2 :	0.718	0.639	0.629	0.569	0	—0.0403	0.2082	0.4395

Die von REICHER (*Z. Kryst.* 8, 593; *C.-B.* **1884**, 450) aus dem Umwandlungsdruck und der Volumenveränderung ermittelten Werte von A oberhalb 95.4° sind nach BRÖNSTEDT unrichtig, da REICHER die Kompressionsarbeit vernachlässigt hat. BRÖNSTEDT.

Amorpher Schwefel. — Zu S. 352, Z. 8 v. o. — Lies: b) *Durch Erhitzen unlöslich gewordener Schwefel; „plastischer" Schwefel; „glasiger" (vgl. S. 368) Schwefel.*

Spezifisches Gewicht. — Zu S. 357, Z. 25 v. o. — D. des *plastischen* Schwefels = 1.878 (Mittel aus sechs Versuchen; vgl. S. 352); D. des *unl. amorphen* S = 1.892 (Mittel aus sechs Versuchen). Die D. des *lösl. amorphen* S wird analog wie seine spezifische Wärme (vgl. unten) nach der Mischungsregel berechnet. So findet man, bei Annahme von 49.4% unl. S im plastischen Schwefel, D. = 1.864. WIGAND (*Wied. Ann.* [4] 22, (1907) 95).

Spezifische Wärme. — Des *plastischen* (49.4% unl. S enthaltenden) Schwefels zwischen 0 und + 45° = 0.2196 (Mittel aus fünf Versuchen); des *amorphen unl.* S zwischen 0 und + 53° = 0.1902 (Mittel aus fünf Versuchen). Die spez. Wärme des *lösl. amorphen* S berechnet sich aus diesen Werten, wie folgt: Ist $C_{pl} = 0.2196$ die spez. Wärme des plastischen S, $C_u = 0.1902$ die spez. Wärme des unlösl. S, und der Gehalt des plastischen S an unl. S 49.4%, so findet man die spez. Wärme C des lösl. S nach: $100 \,.\, C_{pl} = 49.4\, C_u$

+ 50.6 C; also ist C (zwischen 0 und 50°) = 0.2483. Dieser Wert kommt der spez. Wärme des *leichtflüssigen* S nahe, wie sie von CLASSEN (*Jahrb. d. Hamb. wiss. Anst.* 6, (1888) 115) zwischen + 116 und + 136° zu 0.234 bis 0.241 bestimmt ist. WIGAND (*Wied. Ann.* [4] 22, (1907) 90).

Der amorphe plastische Schwefel ist anzusehen als eine Fl. mit sehr großer innerer Reibung. WIGAND (*Sitzungsber. der Ges. zur Beförderung der ges. Naturwiss. zu Marburg* 10, (1906) 200).

Zu S. 357, Z. 18 v. u. — Gealterter „unlöslicher Schwefel" enthielt nach zwanzig Tagen nur noch 89.8 % wirklich unl. S, nach zwei Jahren nur noch 29.6 %. WIGAND (daselbst, S. 203).

Zu S. 358, Z. 17 v. o. — Amorpher S wandelt sich in lösl. S um unter einer Wärmeentw. von 0.6 Kal. MOISSAN (*Compt. rend.* 132, (1901) 510).

Blauer Schwefel. — Zu S. 360, Z. 13 v. u. — Wird aus $FeCl_3$-Lsg. und H_2S-Wasser **nur** dann erhalten, wenn das H_2S-Wasser konzentriert ist und im Ueberschuß zugegeben wird. Die blaue Färbung könnte auch einer unbeständigen Eisenverb. zukommen (vgl. dagegen ROHLAND, S. 845, oben). HOFFMANN (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1089; *C.-B.* **1906**, 2, 721).

Elementarer S, auch die in ihrer Existenz noch unbewiesene blaue oder schwarze Modifikation, ist im KNAPP'schen Borultramarin nicht enthalten. HOFFMANN. Vgl. a. S. 851.

Kolloidaler Schwefel, δ-S. — Zu S. 361, Z. 25 v. o. — Nach SPRING (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 25, (1906) 253; *Bull. Acad. Belg.* **1906**, 452; *C.-B.* **1906**, 2, 1036) ist der δ-S von Debus nicht eine allotrope Modifikation, sondern ein *Hydrat* S_8,H_2O. Vgl. S. 857.

Darst. von kolloidalem S durch elektrische Verstäubung: Behandelt man in gleicher Weise wie bei kolloidalem Se (vgl. d. Bd. S. 721, unten) ein partiell mit S überzogenes Platinblech, so erhält man mit 220 Volt innerhalb einer Stunde eine milchigweiße, wss. Lsg. von kolloidalem S, die kräftig nach H_2S riecht. MÜLLER u. NOWAKOWSKI (*Ber.* 38, (1905) 3779; *C.-B.* **1906**, 1, 9).

Allgemeine physikalische Eigenschaften des Schwefels. — Zu S. 364, Z. 18 v. u. — Ueber Strahlenaussendung des Schwefels vgl. CAMPBELL (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 206; *C.-B.* **1906**, 1, 810).

Verhalten des geschmolzenen Schwefels. a) *Abscheidung der verschiedenen Modifikationen des Schwefels aus dem geschmolzenen Schwefel.* 1. *Allgemeines.* — Zu S. 366, Z. 28 v. u. — Nur ein Teil des im plastischen S enthaltenen amorphen S geht beim Erhärten in die scheinbar feste Form über, weil eine teilweise Rückverwandlung in lösl. S erfolgt. Durch Fällung bei Ggw. konzz. Säuren kann jedoch S erhalten werden, der 100 % unl. S zu geben vermag. Daß geschmolzener, vor dem Abkühlen auf hohe Tempp. erhitzter S geringere Ausbeuten an unl. S gibt, ist nur darauf zurückzuführen, daß es nicht möglich ist, die erforderliche Bedingung sehr feiner Verteilung zu erfüllen. — Die Mengen von unl. S, die beim Erhitzen des gewöhnlichen S auf verschiedene Tempp. gebildet werden, variieren nach neuen Bestimmungen von 4.2 % bei 130° bis zu 34 % bei 448°. In allen Fällen wurde nur die Menge des unl. S bestimmt, die zurückbleibt, wenn das viskose Material vollständig erhärtet ist. — Die Menge von unl. S, die beim Abkühlen erhalten werden kann, wird bedeutend herabgesetzt, wenn der S längere Zeit auf 448° oder kürzere Zeit im Vakuum erhitzt wird; ebenso, wenn der S vor dem Erhitzen oder unmittelbar nach dem Umkristallisieren mit W. gewaschen worden ist. Die Wrkg. dieser Behandlungsweise scheint darauf zu beruhen, daß eine Spur H_2SO_4 entfernt wird, die durch Einw. der Luft auf den S entstanden ist.

Gase wie CO_2 und besonders NH_3 und H_2S, die beim Durchleiten durch geschmolzenen S die Fähigkeit desselben, unl. S zu geben, verringern oder ganz aufheben (vgl. d. Bd. S. 366), beeinflussen die Viskosität oberhalb 160° nicht. Luft, SO_2, Halogene, Halogenwasserstoffsäuren und H_3PO_4 stellen die Fähigkeit, unl. S zu geben, wieder her. — S, der

im geschmolzenen Zustande mit NH_3 behandelt und dann gleich umkristallisiert worden ist, erstarrt bei 119.17° und enthält keinen unl. S. — Ein Gehalt des S an J (100 : 2) bewirkt beim Erhitzen und Abkühlen B. großer Mengen von unl. S und zwar von 4% bei 110° bis zu 62.7% bei 448°. Die Erhöhung der Menge von unl. S, die bei 150° erhalten wird, ist annähernd proportional der vorhandenen Jodmenge, wenn die letztere 1% oder mehr beträgt. — S, der destilliert und in brennendem Strome in Eiswasser eingeführt wird, gibt 51% unl. S. Durch Abkühlen von sd. S in Ae. werden 44.1% der unl. Form erhalten.

Aus der Identität der Siedepunkte bei gewöhnlichen und reduzierten Drucken und der Identität der Dichten geht hervor, daß S, der beim Abkühlen unl. S gibt, und S, der dies nicht tut, in der Nähe des Siedepunktes identisch sind. Daß diese beiden Schwefelarten auch unterhalb des Uebergangspunktes von S_μ zu S_λ (160°; vgl. d. Bd. S. 367) identisch sind, folgt aus der gleich großen Löslichkeit zwischen 120 und 160°.

Aus diesen Tatsachen und aus den Tatsachen, aus denen die Identität der beiden Arten S_μ und S_λ beim Uebergangspunkt selbst zu folgern ist (vgl. d. Bd. S. 367), geht hervor, daß in allen Arten von geschmolzenem S die Menge des vorhandenen unl. S ausschließlich von der Temp. abhängt, gleichviel ob durch Behandlung mit NH_3 oder auf andere Weise die Fähigkeit, beim Abkühlen unl. S zu geben, verloren worden ist oder nicht.

Amorpher S ist aufzufassen als überkühlter S_μ (die oberhalb 160° beständige Form; vgl. d. Bd. S. 367). Bei reinem S, der auf irgend eine Weise von SO_2 befreit worden ist, geht S_μ so schnell in die lösl. Form über, daß er nicht überkühlt werden kann. Sind dagegen Spuren von SO_2, J usw. zugegen, so kann S_μ mehr oder weniger vollständig überkühlt werden, und es wird amorpher S erhalten. In welcher Weise die letzte Klasse fremder Substanzen wirkt, ist noch nicht festgestellt. Es besteht eine vollkommene Analogie dieser Erscheinungen mit den beim Abkühlen von Gußeisen und Stahl beobachteten. SMITH u. HOLMES (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 979; *C.-B.* **1905**, 2, 949).

Zu S. 368, Z. 3 v. o. — Bezüglich des *Einflusses verschiedener Katalysatoren auf die Geschwindigkeit der Umwandlung* $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ fanden SMITH u. CARSON (*Z. physik. Chem.* **57**, (1907) 685; *C.-B.* **1907**, 1, 928): *Schwefeldioxyd*, das in S, welcher der Luft ausgesetzt war, stets vorhanden ist, wirkt verzögernd auf die beim Fallen der Temp. des flüssigen S eintretende Umwandlung $S_\mu \rightarrow S_\lambda$. Die Geschwindigkeit dieser und der umgekehrten Rk. ist bei gewöhnlichem, SO_2-haltigem S bei 130 und 140° bzw. bei 156 und 160° jedesmal eine ziemlich geringe. Wird aber durch den flüssigen S *Ammoniak* geleitet, so wird die Umwandlungsgeschwindigkeit außerordentlich groß. NH_3 verschiebt nicht das Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$, sondern wirkt nur als positiver Katalysator, bzw. durch Entfernen der hemmenden Katalysatoren, wie z. B. des durch Oxydation an der Luft gebildeten SO_2 oder von H_2SO_4. — *Jod* wirkt nicht als bloßer Katalysator, sondern verschiebt das Gleichgewicht zugunsten S_μ. — Diese Erscheinungen erklären die stets erhaltenen unregelmäßigen Gefrierpunkte; danach läßt sich das vollkommene Diagramm für die Schmelzpunkte bei verschiedenem S_μ- und S_λ-Gehalte aufstellen (vgl. Diagramm im Original).

Die Aenderung des S_μ-Gehaltes in der Nähe von 160° ist völlig stetig und es existiert daher, wenn das System im Gleichgewichte ist, bei 160° kein Umwandlungspunkt.

Das beim raschen Erhitzen gerade oberhalb 160° beobachtete plötzliche Fallen der Temp. (Wärmebindung) erklärt sich durch die momentane Bildung beträchtlicher S_μ-Mengen durch eine endotherme Rk. Wird aber der flüssige S langsam erwärmt, so weicht er nie stark vom Gleichgewichtszustand ab, so daß dann keine plötzliche S_μ-Bildung und daher kein Fallen der Temp. eintritt.

Bei der Trennung des ungerührt erkaltenden Schwefels in zwei Phasen (vgl. HOFFMANN u. ROTHE, unten) sind die zwei Phasen (thermisch wie allgemein) nicht im Gleichgewicht. Wenn fl. S sich im Gleichgewicht befindet, tritt keine Phasentrennung auf. SMITH u. CARSON.

Zu S. 368, Z. 15 v. o. — Der Uebergang des geschmolzenen S bei ca. 160° aus dem dünnflüssigen in den zähen Zustand erfolgt mitunter plötzlich und ist mit einer scharfen Aenderung des Temperaturverlaufes verbunden. Beim Abkühlen zerfällt die Fl. in zwei durch einen Meniskus scharf getrennte Teile, bei steigender Temp. nicht. Der Fall ist das erste Beispiel zweier koexistierender fl. Phasen eines unabhängigen Bestandteiles; doch ist die Analogie mit einem gewöhnlichen Umwandlungspunkte nicht vollkommen: Bei langsamer Temperaturänderung wird die Phasentrennung undeutlicher; es findet unter Umständen keine Trennung und keine thermische Unregelmäßigkeit statt. Der ausgezeichnete Punkt wird (thermoelektrisch) bei steigender Temp. zu 160.6°, bei fallender zu 159.3° gefunden; Mittel 160.0°. Rühren hebt den Temperatursprung gänzlich auf; doch ist es ausgeschlossen,

daß die B. eines Meniskus nur auf mechanischen Ursachen (Strömung oder dergl.) beruht. — Möglicherweise liegen im fl. S zwei in Viskosität und Farbe verschiedene Polymere vor, die, wenn sie im Gleichgewicht miteinander stehen, vollständig mischbar sind; im labilen Zustand, d. h. wenn die Rk. träger verläuft als der Temperaturgang, sind sie es vielleicht nicht. Auch kann man annehmen, daß von einem gewissen Temperaturgange an die Lösungsgeschwindigkeit kleiner ist als die Umwandlungsgeschwindigkeit. Im ersten Falle muß die betreffende Temp. in unmittelbarer Nähe des kritischen Lösungspunktes beider Polymeren liegen, wofür der minimale Unterschied in der Farbe der beiden Schichten spricht. Hoffmann u. Rothe (*Z. physik. Chem.* 55, (1906) 113; *C.-B.* **1906**, 1, 1219).

Nach Zickendraht (*Wied. Ann.* [4] 21, (1906) 141; *C.-B.* **1906**, 2, 1805) geht die *Oberflächenspannung* des geschmolzenen S bei steigender Temp. bei 160 bis 170° durch ein flaches Minimum, um dann bis ca. 290° zu einem deutlichen Maximum anzusteigen; fällt die Temp., so steigt der Wert nach jenem Maximum bei ca. 250° auf den doppelten Wert des ersten Maximums rapid an, bleibt über ein kleines Temperaturgebiet konstant und sinkt ebenso schnell zu normalen Werten herab. Solchen schon einmal geschmolzenen S nennt Zickendraht „*modifiziert*". Frisch kristallisierter S zeigt keinen so starken Anstieg; durch längeres Kochen wird der Maximalwert verringert.

Beim Abkühlen von geschmolzenem S sind mehrere Haltepunkte beobachtet worden (vgl. Hoffmann u. Rothe, oben). Bei genügend langsamer Temperaturänderung wird der Haltepunkt bei 160° undeutlicher; ein neuer Haltepunkt wird oberhalb 300° festgestellt.

Da beim S im Gegensatz zu anderen Fll. die Oberflächenspannung mit wachsender Temp. steigt, müssen in der Fl. komplizierte Umwandlungen vor sich gehen. Zickendraht nimmt an, daß die Umwandlung bei 96° (rhombischer α-S → monokliner β-S) nicht vollständig ist, so daß zwischen 120 und 160° ein Gemisch von α-S und β-S, sowie von amorphem γ-S vorliegt (Oberflächenspannung 6 mg/mm). Oberhalb 160° soll sich eine neue Modifikation, „δ"-S (nicht zu verwechseln mit Debus' kolloidalem δ-S; S. 361), mit der doppelten Oberflächenspannung bilden. — Die Klebrigkeit des S oberhalb 160° ist ein Beweis für seine Inhomogenität. Der Grad derselben hängt von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab. — Bei ca. 300° bildet sich geschmolzener γ-S mit einer Oberflächenspannung von ca. 5 mg/mm. Zwischen 120 und 300° kann der S nicht einfach als Lsg. zweier Modifikationen ineinander angesprochen werden (vgl. Smith u. Holmes, S. 847).
Bei langsamem Steigen der Temp. findet man kleinere Oberflächenspannungen als bei raschem Steigen. Die Geschwindigkeit der B. der freien Oberfläche ist von Einfluß auf die Oberflächenspannung. Zickendraht.

Zu S. 370, Z. 15 v. u. — Das spez. Gew. von geschmolzenem S, aus dem der S dann rhombisch erstarrte, wurde von vom Rath zu 1.97, von Silvestri zu 2.001 und 2.009 bestimmt. vom Rath u. Silvestri (*Pogg. Ergänzungsband* 6, (1874) 356).

Zu S. 371, Z. 18 v. o. — Die *spezifische Wärme* des *flüssigen S* nimmt oberhalb 250° im Vergleich mit der des tiefer temperierten ab. Dussy (*Landolt-Börnstein-Meyerhoffer* **1905**, 386); Heinrichs (*Inaug.-Diss., Bonn* **1906**). Das erklärt sich dadurch, daß die spez. Wärme von S_μ kleiner ist als die von S_λ. Wigand (*Sitzungsber. der Ges. zur Beförderung der ges. Naturwiss. zu Marburg* 10, (1906) 202).

Zu S. 371, Z. 23 v. o. — Die von Richarz aus dem Dulong-Petit'schen Gesetze abgeleitete Regel, daß für allotrope Modifikationen eines Elementes die spezifischen Wärmen um so größer sind, je kleiner die spezifischen Gewichte sind, gilt auch für Schwefel. Vgl. Wigand (*Inaug.-Diss. Marburg* **1905**; *Wied. Ann.* [4] 22, (1907) 64 und 99; *Sitzungsber. der Ges. zur Beförderung der ges. Naturwiss. zu Marburg* 10, (1906) 196).

Dampfspannung. — Zu S. 372, Z. 25 v. o. — Thermoelektrische Messungen des Dampfdrucks führen Matthies (*Physikal. Z.* 7, (1906) 395; *C.-B.* **1906**, 2, 204) zu folgenden Zahlen:

Druck:	1.35	3.20	5.54	8.45	20.5	53.5	133.0	250.1 mm
Kp.:	210.2°	222.4°	234.4°	241.8°	265.0°	306.5°	352.5°	379.4°.

Die Druckzahlen von REGNAULT dürften ein wenig zu niedrig sein. MATTHIES.

Molekulargrösse. — Durch Siedepunktserhöhung. — Zu S. 373, Z. 9 v. o. — Molekulargröße in *flüssigem Chlor*: anfangs S_8, nach 1 bis 1 $^1/_2$ stündigem Sieden: S_2, was wahrscheinlich auf B. von S_2Cl_2 beruht (angewandt wurde die in fl. Cl ll. Schwefelmilch, vgl. bei S_2Cl_2); — *in Schwefelchlorür*: Dissoziation von S_2Cl_2, die sich jedoch durch Zusatz von 0.15 bis 0.2 g S auf ca. 30 g S_2Cl_2 stark herabsetzen ließ; das Molekül des S wird in sd. S_2Cl_2 nicht bloß zu S_2, sondern in verdd. Lsgg. bis zum Atom S aufgespalten; bei steigender Konz. erhöht sich das Molekulargewicht bis zu 2.78 S; offenbar geht mit der Aufspaltung eine Anlagerung der S-Atome an S_2Cl_2 unter B. von Polythionchlorid Hand in Hand (Dunklerwerden der Lsg.); — *in siedendem $SnCl_4$ und $AsCl_3$*: Rhombischer, aus CS_2 kristallisierter, amorpher, plastischer und monokliner, aus dem Schmelzfluß kristallisierter S löste sich zu S_8; die etwas höheren Werte bei der Lsg. von rhombischem S in $AsCl_3$ dürften auf äußeren Umständen beruhen. — Versuche in *gefrierendem Brom* ergaben, daß sich S in Br zu Molekülen S_2Br_2 auflöst, also das S-Molekül nur bis zu Doppelatomen aufgespalten wird. BECKMANN u. GEIB (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 96; *C.-B.* **1906**, 2, 1636).

Hier einschieben: bb) *Durch Bestimmung der Lösungswärmen.* — Aus der Löslichkeit des S in Benzol und Chloroform bei verschiedenen Tempp. berechnen sich die molekularen Lösungswärmen λ zu 5444 bzw. 4952 Kal.; die atomaren Lösungswärmen λ' werden kalorimetrisch zu 667 bzw. 640 ermittelt. Daraus ergibt sich die Molekulargröße des Schwefels $v = \frac{\lambda}{\lambda'}$ in Benzol zu 8.16, in Chloroform zu 7.74; entsprechend der Formel S_8. — Man darf für alle auf S. 846 angeführten Lösungsmittel die Molekulargröße S_8 annehmen, da das Löslichkeitsverhältnis des prismatischen zu dem des oktaedrischen Schwefels $\frac{\text{s (prism.)}}{\text{s (okt.)}}$ unabhängig vom Lösungsmittel ist (vgl. Tabelle, S. 846; theoret. Ableitung dieser Folgerung vgl. daselbst; näheres im Original). BÖRNSTEDT (*Z. physik. Chem.* 55, (1906) 371; *C.-B.* **1906**, 1, 1591).

Allgemeine chemische Eigenschaften des Schwefels. — Schwefel und Wasser. — Zu S. 377, Abs. 1. — Hydrat des Schwefels S_8,H_2O vgl. S. 857. — Vgl. auch kathodische Auflösung des Schwefels, unten.

Schwefel und NH_3. — Zu S. 377, Z. 21 v. u. — S. wirkt auf konzentrierte wss. NH_3-Lsg. selbst beim Kochen nicht ein. Beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bilden sich Polysulfid, Thiosulfat und Spuren von Sulfit, aber kein Sulfat. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 279).

Zu S. 377, Z. 18 v. u. — Vgl. d. Bd. S. 623.

Schwefel und Alkalihydroxyd. — Zu S. 378, Z. 2 v. o. — S löst sich auch bei Luftabschluß in 1-n.KOH unter vorwiegender B. von Polysulfiden (im Gegensatz zu Se, vgl. S. 886, und Te, vgl. dort). LE BLANC (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 649; *C.-B.* **1906**, 2, 110).

Kathodische Auflösung des Schwefels: S löst sich in KOH kathodisch auf als zweiwertiges Anion S_5''. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 813; *C.-B.* **1906**, 1, 2). — Nach MÜLLER u. NOWAKOWSKI (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 931; *C.-B.* **1906**, 1, 213) zerstäubt S an der Kathode in W. bei einer Spannung von 220 Volt (vgl. bei kolloidalem S, S. 847). Unterhalb der zur Entw. von gasförmigem H notwendigen Spannung löst sich S in 0.1-n.KOH mit einer Wertigkeit, die zwischen 0.57 und 0.89 schwankt.

Schwefel und Metallsalzlösungen. — Zu S. 378, letzter Absatz. — Verhalten des S zu Kaliumchromat und -dichromat nach BRÜCKNER (*Monatsh.* **27**,

(1906) 99; *C.-B.* **1906**, 2, 10): Zwischen Cr_2O_3 und S findet bei Weißglut und bei heller Rotglut keine Wechselwirkung statt. — Aus CrO_3 und S entsteht beim Erhitzen wenig Chromsulfid neben viel grünem Cr_2O_3; aus $Cr_2(SO_4)_3$ und S entsteht schwarzes Chromsulfid (vgl. *Monatsh.* 27, (1906) 52; *C.-B.* **1906**, 1, 1142); aus Kaliumchromalaun wird grauschwarzes Chromsulfid (kombiniert mit K_2S?) gebildet und bei Luftzutritt Co_2O_3; bei andauerndem Erhitzen sind K_2SO_4 und Cr_2O_3 die ausschließlichen Endprodd. — Mit K_2CrO_4 dürften sich primär K_2S, $K_2S_2O_3$, Cr_2O_3 und Cr_2S_3 bilden; K_2S zersetzt sich dann zwischen 200 und 225° in Polysulfid und K_2SO_4, und durch Wechselwirkung von K_2S und Cr_2O_3 bzw. CrO_3 bildet sich wieder Chromsulfid. Bei weiterem Glühen (bis zur vollständigen Verflüchtigung des S) erfolgt Oxydation des gebildeten K_2S und Uebergang von Cr_2S_3 in Cr_2O_3. In diesem Stadium hat Lassaigne (*Ann. Chim. Phys.* [2] **14**, (1820) 299) natürlich nicht die B. von Cr_2S_3 nachweisen können; die Versuche Brückner's bestätigen die Ansichten Döppings (*Ann.* **46**, (1844) 172). — Die Einw. des S auf $K_2Cr_2O_7$ geht wie bei K_2CrO_4 vor sich, nur tritt hier die Oxydationswirkung mehr zutage, so daß die Einw. wie die von S auf CrO_3 verläuft. Brückner.

Schließt man die Lsg. der betreffenden Metallsalze im Rohr mit S ein und erhitzt nach Vertreibung der Luft durch CO_2 auf 150 bis 180°, so gibt eine mit HCl angesäuerte Lsg. von $CuCl_2$ ein Cuprosalz. Ebenso wurde eine Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ zu Cr_2O_3 reduziert. In beiden Fällen entstand gleichzeitig reichlich H_2SO_4. Manuelli (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) I, 703; *C.-B.* **1906**, 2, 667).

Aus *Borsäure* oder *Borax* und S allein entsteht keine blaue Schmelze; wohl aber, wenn man einer durch S gelb gefärbten Boraxschmelze P_2O_5 oder Alaun zusetzt, oder wenn man der durch S oder durch Na_2S gelb gefärbten Boraxschmelze einige Tropfen H_2SO_4 oder einige SO_3-Kriställchen zusetzt und erhitzt. Ein Ueberschuß an H_2SO_4 oder SO_3 wandelt die blaue in eine weiße, glasige Schmelze um. Leitet man in eine Natriumtriboratlsg. H_2S ein, so entsteht beim Eindampfen eine schaumige Masse, die beim Ausschmelzen blau wird. Aehnliche Schmelzen erhält man aus dem Phosphorsalz unter Anwendung von Na_2S bzw. S und B_2O_3. Hoffmann (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1089; *C.-B.* **1906**, 2, 720).

Zu S. 379, Z. 21 v. o. — Hier ist einzuschieben: J. *Einw. auf Benzol in Ggw. von $AlCl_3$; auf Tetrabromkohlenstoff.* — Kocht man 32 g S mit 50 g $AlCl_3$ in 240 g Bzl. drei Stunden, so entstehen neben H_2S Diphenylschwefel $(C_6H_5)_2S$ und Thianthren $(C_6H_4)_2S_2$, von denen die erste Verb. ein farbloses, die letzte ein dunkelblau, fast schwarz gefärbtes $AlCl_3$-Additionsprod. liefert; nach: $8S + 6C_6H_6 + 3AlCl_3 = 2(C_6H_5)_2S,AlCl_3 + (C_6H_4)_2S_2,AlCl_3 + 4H_2S$. Boeseken (*Rec. trav. chim. Pays Bas* **24**, (1905) 6 und 209; *C.-B.* **1905**, 1, 1249; 2, 228). — Wird 1 Mol. CBr_4 mit 2 Mol. S (Schwefelblumen) erhitzt, so schmilzt das Gemisch bei einer Badtemp. von 100 bis 110°; bei 150 bis 160° beginnt die Rk. unter Braunwerden der Fl., bei 180 bis 195° das Ueberdestillieren. Der Rückstand bildet nach der Reinigung ein dunkelblaues, indigoähnliches, rötlich metallglänzendes Pulver von der Zus. $C_9S_4Br_4$; das Destillat enthält Br, CS_2, kleine Mengen von S_2Br_2, sowie Carbothiohexabromid $C_2S_3Br_6$. v. Bartal (*Ber.* **38**, (1905) 3067; *C.-B.* **1905**, 2, 1228).

Analytisches. — Zu S. 382, Z. 23 v. o. — Zur *Bestimmung des freien S* übergießt man nach Berger (*Compt. rend.* **143**, (1906) 1160; *C.-B.* **1907**, 1, 666) eine 0.1 bis 0.2 g freien S enthaltende Substanzmenge mit 10 ccm rauchender HNO_3, setzt 0.5 bis 1 g KBr hinzu, dampft die Fl. nach einigen Minuten zur Trockene ein, raucht den Rückstand zwei bis drei Mal mit einigen ccm HCl ab, nimmt ihn in W. auf und fällt in üblicher Weise mit $BaCl_2$. — Das freiwerdende Br löst den S auf, und die überschüssige HNO_3 oxydiert den entstehenden Bromschwefel augenblicklich zu H_2SO_4. Wahrscheinlich bildet sich hierbei eine geringe Menge einer höheren Sauerstoffsäure des S, vielleicht Monosulfopersäure, die aber in der Hitze völlig zersetzt wird, sodaß sämtlicher S zur Bestimmung gelangt. Berger.

Zu S. 382 bis 384. — *Bestimmung in Sulfiden.* — *In Pyriten, Eisenerzen usw.*: Williams (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 658; *C.-B.* **1902**, 2, 609); Dennstedt (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1134; *C.-B.* **1905**, 2, 918); Graham (*J. Franklin Inst.* **159**, (1905) 441; *C.-B.* **1905**, 2, 354); Dennstedt u. Hassler (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1562 u. 1903; *C.-B.* **1905**, 2, 1463; *C.-B.* **1906**, 1, 396); Lunge (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1656; *C.-B.* **1905**, 2, 1464); Hintz u. Weber (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 31; *C.-B.* **1906**, 1, 1045); Lunge u. Stierlin (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1921; **19**, (1906) 21; *C.-B.* **1906**, 1, 594 u. 873); Raschig (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 331; *C.-B.* **1906**, 1, 1046); Gyzander (*Chem. N.* **93**, (1906) 213; *C.-B.* **1906**, 2, 556); Dennstedt u. Hassler (*Z. angew. Chem.*

19, (1906) 1668; *C.-B.* **1906**, 2, 1581); LUNGE (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1854; *C.-B.* **1906**, 2, 1872); DENNSTEDT u. HASSLER (*Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 108; *C.-B.* **1907**, 1, 990). — *In Pyritabbränden:* JENE (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 362; *C.-B.* **1905**, 1, 1432); GOTTLIEB (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 688; *C.-B.* **1905**, 2, 511); LUNGE u. STIERLIN (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 21; *C.-B.* **1906**, 1, 873). — *Im Bleiglanz*: SCHÄFER (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 145; *C.-B.* **1906**, 1, 1571). — *In gerösteten Zinkblenden*: HASSREIDTER (*Bull. soc. chim. Belg.* **20**, (1906) 163; *C.-B.* **1906**, 2, 1083).

Bestimmung in Eisen und Stahl. — KLEINE (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1129; *C.-B.* **1905**, 2, 1828); MC CABE (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1203; *C.-B.* **1905**, 2, 1383); PETRÉN (*Stahl und Eisen* **26**, (1906) 544; *C.-B.* **1906**, 1, 1847; nach *Jernkontoret Annaler* **1905**, 1. Mai); SCHULTE (*St. und Eisen* **26**, (1906) 985; *C.-B.* **1906**, 2, 976); REINHARDT (*St. und Eisen* **26**, (1906) 799; *C.-B.* **1906**, 2, 628); FARLANE u. GREGORY (*Chem. N.* **93**, (1906) 201; *C.-B.* **1906**, 2, 555); BARRAUD (*Revue générale de Chimie pure et appl.* **9**, 429; *C.-B.* **1907**, 1, 988); DUSSIER (*Stahl und Eisen* **27**, (1907) 142; *C.-B.* **1907**, 1, 989).

Kritik der Schwefelbestimmung im Eisen: KRUG (*St. und Eisen* **25**, (**1905**) 887; *C.-B.* **1905**, 2, 789).

Bestimmung in organischen Verbindungen. — PARTHER (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1188; *C.-B.* **1905**, 2, 1382); TAVERNE (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **25**, (1906) 50; *C.-B.* **1906**, 1, 832). — *Elektrische Best.* in organischen Verbb.: MORSE u. GRAY (*Am. Chem. J.* **35**, (1906) 451; *C.-B.* **1906**, 2, 159).

Bestimmung in Kohle. — BRUNCK (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1560; *C.-B.* **1905**, 2, 1382); NEUMANN (*Wchschr. f. Brauerei* **23**, (1906) 85; *C.-B.* **1906**, 1, 1049).

Bestimmung im Leuchtgas. — SCHUMACHER u. FEDER (*Z. f. Unters. Nahr.-Genussm.* **10**, (1905) 649; *C.-B.* **1906**, 1, 280); JENKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 542; *C.-B.* **1906**, 2, 708). — *Im Kohlengas*: DREHSCHMIDT (*Chem. Ztg.* **11**, (1887) 1382); HARDING (*J. Am. Chem. Soc.* **28**. (1906) 537; *C.-B.* **1906**, 2, 706).

Bestimmung in Gasreinigungsmassen. — PFEIFFER (*J. f. Gasbel.* **48**, (1905) 977; *C.-B.* **1905**, 2, 1831). — *Entfernung aus Gasreinigungsmasse*: BÉCIGNEUL (*D. R.-P.* 178020 (1905); *C.-B.* **1906**, 2, 1743).

Bestimmung in Petroleum usw. — HEMPEL-GRAEVE (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 616; *C.-B.* **1904**, 1, 1670); GOETZE (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1528; *C.-B.* **1905**, 2, 1285); MATWIN (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1766; *C.-B.* **1905**, 2, 1831); GAYRETT u. LOMAX (*J. Soc. Chem. Ind.* **24**, (1905) 1212; *C.-B.* **1906**, 1, 396). — *In Benzol:* JOHNSON (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1209; *C.-B.* **1906**, 2, 1284). — *In Oelen*: SADTLER (*J. Franklin Inst.* **162**, (1906) 213; *C.-B.* **1906**, 2, 1581).

Bestimmung im Harn und in den Faeces: DUBOIS (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 729; *C.-B.* **1905**, 2, 511); DESMOULIÈRE (*J. Pharm. Chim.* [6] **24**, (1906) 294; *C.-B.* **1906**, 2, 1582). — *In Milch:* BRASCH (*Arch. f. klin. Med.* **87**, (1906) 402; *C.-B.* **1906**, 2, 1518).

Ueber Sulfat- und Schwefelbestimmungen (speziell die $BaCl_2$-Methode) vgl. auch FOLIN (*J. of Biolog. Chem.* **1**, (1906) 131; *C.-B.* **1906**, 1, 872); ACREE (*J. of Biolog. Chem.* **2**, (1906) 135; *C.-B.* **1906**, 2, 1356).

Apparat zur Schwefelbestimmung vgl. WILHELMI (*Z. f. chem. Apparatenkunde* **1**, (1906) 155; *C.-B.* **1906**, 1, 1286); v. NOSTITZ (*Z. f. chem. Apparatenkunde* **1**, (1906) 460; *Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 157; *C.-B.* **1906**, 2, 702); KLEINE (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1711; *St. u. Eisen* **26**, (1906) 1193; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **54**, (1906) 530; *C.-B.* **1906**, 2, 1868; *Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 38; *C.-B.* **1907**, 1, 584).

Anwendung. — Zu S. 384, Z. 14 v. u. — Einfluß des S-Gehaltes auf die Reißfestigkeit bei der Heißvulkanisation des Parakautschuks, vgl. DITMAR (*Gummi-Ztg.* **26**, 394; *C.-B.* **1906**, 1, 713).

Schwefel und Wasserstoff.

Zu S. 385, Z. 2 v. o. — Lies: I. Schwefelwasserstoff, H_2S, statt, A....

Schwefelwasserstoff. Bildung. — Aus Schwefel und Wasser. — Zu S. 388, Z. 15 v. o. — Hier einschieben: c) Bildung bei Herstellung kolloidaler Lsgg. von S durch elektrische Verstäubung, vgl. d. Bd. S. 847.

Durch Bakterienwirkung. — Zu S. 389, Z. 3 v. o. — Nach GOSLINGS verursachen wahrscheinlich Mikroorganismen die B. von H_2S in auf Flaschen abgefüllten Mineralwässern, während NUSSBERGER die Ursache in der Reduktion von Sulfaten durch die in jedem W. vorkommenden organischen Substanzen sucht. GOSLINGS stellte fest, daß unter Umständen unsterilisiertes Stroh, vielleicht auch Sand, die B. von H_2S hervorrufen und fand im Passugger W. zwar keine aerobwachsenden, sulfatreduzierenden Organismen, aber ein anaerobes, sulfatreduzierendes Spirillum in Begleitung einer verflüssigenden Bakterienart. THOMANN (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **44**, (1906) 5; *C.-B.* **1906**, 1, 579).

Ueber die nachteiligen, zuweilen korrosionsartigen Wrkgg. des durch Hefe gebildeten H_2S im Inneren der Hefereinzuchtapparate vgl. Wanderscheck (*Z. f. ges. Brauw.* **28**, (1905) 533; *C.-B.* **1905**, 2, 939). — Bildung durch ober- und untergärige Kulturhefen und im Brauereibetrieb aufgefundene wilde Hefen vgl. Will u. Wanderscheck (*Z. f. ges. Brauw.* **29**, (1906) 73; *C.-B. Bakteriol.*, II. Abt., **16**, (1906) 303; *C.-B.* **1906**, 1, 979).

Darstellung. — Zu S. 389, Z. 9 v. u. — Eine mit W. unter Ausscheidung von feinst verteiltem S allmählich H_2S entwickelnde Verb. wird durch Zusammenschmelzen von *Zucker* und *Schwefel* erhalten. Durch Auflösen des so erhaltenen „*Schwefelzuckers*" in Sodalsg. und Eindampfen zur Trockne erhält man eine Verb., die sich rascher zersetzt und mit W. sofort H_2S entwickelt. Diese letzte Verb. eignet sich besonders zur Herstellung von Schwefelbädern an Stelle von Schwefelleber, ebenso zur örtlichen Behandlung in Form von Kompressen, Salben, Pflastern oder dergl. Mochalle (*D. R.-P.* 164322 (1904); *C.-B.* **1905**, 2, 1568).

Zu S. 390, Z. 15 v. u. — Uebersicht über das Problem der Reinigung des Leuchtgases von H_2S vgl. Gedel (*J. f. Gasbel.* **48**, (1905) 400; *C.-B.* **1905**, 2, 445). Die Einw. des H_2S auf die Reinigungsmasse erfolgt nach Gedel nach: $Fe_2(OH)_6 + 3H_2S = 6H_2O + Fe_2S_3$. Näheres hierüber vgl. bei Fe. — Entfernung aus Gasen: Burschell (*D. R.-P.* 170134 (1905); *C.-B.* **1906**, 2, 732).

Apparatur zur Entwicklung von H_2S. — Zu S. 392. — Eckart (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 398; *C.-B.* **1905**, 2, 370); Biltz (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 809: *Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 99; *C.-B.* **1905**, 2, 589); Gregory (*Chem. N.* **93**, (1906) 27; *C.-B.* **1906**, 1, 629); Küster u. Abegg (*Zschr. f. chem. Apparatenkunde* **1**, (1906) 89; *C.-B.* **1906**, 1, 886); Ford (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 793; *C.-B.* **1906**, 2, 481); Browne u. Mehling (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 838; *C.-B.* **1906**, 2, 738); Ranwez (*Ann. chim. anal. appl.* **12**, 7; *C.-B.* **1907**, 1, 603).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 392, Z. 5 v. u. — $v = 168 \times 10^{-5}$. 1 ccm H_2S wiegt 152×10^{-5} g. Meyer (*Theorie d. Gase*, 226).

Zu S. 392, Z. 1 v. u. — $\sigma = 89 \times 10^{-9}$ cm; mittlere Weglänge $\lambda = 60 \times 10^{-7}$. — *Molekularvolum* = 33. Meyer.

Absorptionskoeffizient. — Zu S. 394, Z. 11 v. — In der Formel $\beta_0 - \beta_t = \frac{\beta_0}{\mu_0} \cdot \frac{\sqrt[3]{m}}{k} (\mu_0 - \mu_t)$, die ausdrückt, daß die Aenderung des Absorptionskoeffizienten β mit der Temp. proportional ist der Aenderung der inneren Reibung μ des Lösungsmittels, ist der Wert k für H_2S = 3.17 bzw. 3.39 (k ist für alle Gase, die die gleiche Anzahl Atome im Molekül haben, annähernd derselbe). Winkler (*Z. physik. Chem.* **55**, (1905) 344; *C.-B.* **1906**, 1, 1594).

Zu S. 394, Z. 18 v. u. — Hier einschieben: Die „*chemische Konstante*" C für H_2S beträgt 3.0. Nernst (*Ges. Wiss. Götting.* **1906**, 1; *C.-B.* **1906**, 2, 399).

Zersetzungen. — Zu S. 399, Z. 24 v. o. — Einwirkg. von H_2S auf Oxyde verschiedener Metalle und Metalloide. — Auf die *Eisenoxyde*: Die Einw. großer Mengen von H_2S auf Fe_3O_4 verläuft bei heller Rotglut in umgekehrter Richtung, wie diejenige von Wasserdampf auf die Eisensulfide bei beginnender Rotglut. Es bildet sich FeS, häufig gemischt mit einem Subsulfid; ferner SO_2 und freier H. Fe_2O_3 wird von H_2S bei heller Rotglut in kristallinisches FeS verwandelt, unter gleichzeitiger Entw. von SO_2 und H. Bei allen Rkk., bei denen bei lebhafter Rotglut SO_2 gebildet wird, entsteht stets auch wenig SO_3. Dasselbe wird hier auf Kosten von SO_2 ohne Zutritt von Luftsauerstoff gebildet und ist verschiedentlich in Wässern vulkanischen Ursprungs nachgewiesen worden (vgl. S. 855).

Bei Einw. von H_2S bei Rotglut auf *Wasserdampf* entstehen SO_2, S und H neben geringen Mengen von H_2SO_4 und Thionverbb.

Mit *SiO_2*, *Al_2O_3* und *Thonerdesilikaten* reagiert H_2S unter vollständigem oder teilweisem Ersatz des O durch S bei gleichzeitiger Entw. von SO_2 und H; SiO_2 und Al_2O_3 bilden Sulfid und Oxysulfid, z. B. nach: $4Al_2O_3 + 9H_2S = 2(Al_2O_3,Al_2S_3) + 3SO_2 + 9H_2$.

Mit *Kohlendioxyd* bilden sich bei heller Rotglut CO, COS, H und eine beträchtliche Menge Wasser, nach: $8CO_2 + 9H_2S = 3COS + 5CO + H_2 + 8H_2O + 6S$. Eine B. von Kohlenwasserstoffen findet nicht statt. — Die bedeutende Menge W., die bei der Einw. von H_2S oder H (vgl. *Compt. rend.* **142**, (1906) 1382; *C.-B.* **1906**, 2, 425) auf CO_2 entsteht, genügt zur Erklärung der den Vulkanen entströmenden Wasserdampfmengen und der aus ihnen entspringenden Thermalquellen. GAUTIER (*Compt. rend.* **143**, (1906) 7; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 939; *C.-B.* **1906**, 2, 586). — Vgl. Einw. von Wasserdampf auf die Sulfide bei Rotglut, S. 855.

Sulfide. Bildung und Darstellung. — Zu S. 406, Z. 35 v. u. — Läßt man auf konz. Sulfatlsgg. von Mn, Fe, Zn und Cr, bzw. Chloridlsgg. von Co und Ni unter Bedingungen, unter denen gewöhnlich keine Fällung eintritt (z. B. bei Ggw. von HCl) H_2S unter starkem Druck einwirken (Versuchsanordnung vgl. Original), so entsteht in allen Lsgg. ein reichlicher Nd. des entsprechenden Sulfides, mit Ausnahme von $MnSO_4$, dessen Sulfid MnS von allen Sulfiden dieser Gruppe am meisten lösl. ist. Vgl. auch OSTWALD (*Wissenschaftl. Grundlage der analytischen Chemie* (1894), 123 u. 130). — Wider Erwarten löst sich keines der einmal gefällten Sulfide, nur beim ZnS trat Lsg. beim Erhitzen der Fl. ein. BRUNI u. PADOA (*Atti dei Linc.* [5] **14**, (1905) II, 525; *Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) I, 476; *C.-B.* **1906**, I, 215; 2, 662). Vgl. dazu BAUBIGNY (*Compt. rend.* **143**, (1906) 678; *C.-B.* **1907**, 1, 145).

Zur Theorie der H_2S-Fällung der Metalle vgl. BRUNER (*Anz. Akad. Wiss.*, *Krakau* **1906**, 603; *C.-B.* **1907**, 1, 694).

Zu S. 408, Z. 16. — Hier einschieben: Verfahren zur mechanischen Trennung der Metallsulfide von der Gangart: DELPRAT (*D. R.-P.* 169538, (1903); *C.-B.* **1906**, 1, 1635; *Zus.-Pat.* zu 155563, (1902); vgl. früheres *Zus.-Pat.* 156450, (1902); *C.-B.* **1904**, 2, 1628).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 408, Z. 27 v. u. — Leitfähigkeit einiger natürlich kristallisierter Metallsulfide vgl. KÖNIGSBERGER u. REICHENHEIM (*N. Jahrb. Mineral.* **1906**, 2, 20; *C.-B.* **1906**, 2, 1213). — Lichtelektrische Wirkung bei Metallsulfiden: ROHDE (*Wied. Ann.* [4] **19**, (1906) 935; *C.-B.* **1906**, 1, 1519). — Zusammenhang zwischen optischen und elektrischen Eigenschaften von Metallsulfiden vgl. KÖNIGSBERGER u. REICHENHEIM (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 570; *C.-B.* **1906**, 2, 850).

Chemisches Verhalten. — Zu S. 408, Z. 3 v. u. — *Löslichkeit von Schwermetallsulfiden in reinem Wasser*: Bei der äußerst kleinen Löslichkeit der Schwermetallsulfide ist eine Best. der Löslichkeit nur durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. möglich. In einer solchen Lsg. sind die Schwermetallsulfide praktisch vollständig hydrolytisch gespalten. Der entstandene H_2S leitet nicht, in Rechnung zu ziehen ist also nur die Beweglichkeit des Metallions und des Hydroxyls. Löslichkeiten bei 18°:

Substanz	Mol im l $\times 10^{-6}$	Substanz	Mol im l $\times 10^{-6}$
Bleiglanz von Freiberg . .	1.21	Millerit, künstlich	16.28
„ , künstlich . . .	1.21	NiS, gefällt	39.87
„ , durch Umwandlung von gefälltem PbS	1.18	CoS, „	41.62
PbS, gefällt	3.60	Magnetkies, künstlich . . .	53.6
HgS, „	0.054	FeS, gefällt	70.1
Ag_2S, „	0.552	Pyrit von Freiberg	40.89
CuS, „	3.51	„ , künstlich	40.84
Cu_2S, regulär	3.10	MnS, grün	54.5
Greenockit, künstlich . . .	8.84	MnS, fleischfarben	71.6
CdS, gefällt	8.86	SnS, kristallisiert	0.14
Zinkblende von Santander .	6.65	SnS_2, Musivgold	1.13
„ , künstlich . . .	6.63	As_2S_3, gefällt	2.1
Wurtzit, „ . . .	28.82	Sb_2S_3, „	5.2
ZnS, gefällt	70.60	Bi_2S_3, „	0.35

Die gefundenen Werte entsprechen der Regel, daß die labile Modifikation löslicher ist als die stabile. Berechnet man nach der Formel von BODLÄNDER (*Z. physik. Chem.* **27**, 35; *C.-B.* **1898**, II, 848) die Haftintensität des Anions, so ergeben sich für die verschiedenen Sulfide sehr verschiedene Werte, was jedoch nicht auf Fehler in der Bestimmung zurückgeführt werden kann. WEIGEL (*Z. physik. Chem.* 58, 293; *Ges. Wiss. Göttingen* **1906**, 525; *C.-B.* **1907**, 1, 794).

Zu S. 409, Z. 23 v. u. — Einw. von *Wasserdampf* auf Sulfide bei Rotglut: *Pyrite* werden durch die Hitze zunächst in FeS verwandelt, auf das der Wasserdampf bei eben eintretender Rotglut unter B. von Fe_3O_4, H, H_2S und wenig S (durch Zers. von H_2S) einwirkt. Bei längerem Erhitzen verschwindet der S wieder unter B. von SO_2 und teilweiser Regenerierung von FeS. Bei relativ niedriger Temp. verläuft die Rk. also nach: $3FeS + 4H_2O = Fe_3O_4 + 3H_2S + H_2$. — Von Metallsulfiden, die durch W. nicht zersetzt werden, reagiert *Galenit, PbS*, mit Wasserdampf bei lebhafter Rotglut unter B. von metallischem Pb und freiem S (neben einer geringen Menge von SO_2 und $PbSO_4$), nach: $3PbS + 2H_2O = 3Pb + 2H_2S + SO_2$; $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$. Die geringe Menge von $PbSO_4$, die sich im kälteren Teile der Röhre im sublimierten PbS vorfindet, ist nach: $PbS + 2SO_2 = PbSO_4 + 2S$ entstanden. — *Kupfersulfür* geht unter dem Einflusse von Wasserdampf bei heller Rotglut in metallisches Cu über, unter gleichzeitiger B. von SO_2 und H, nach: $Cu_2S + 2H_2O = Cu_2 + SO_2 + 2H_2$. — Analog verhält sich Ag_2S. — Einw. von Wasserdampf auf H_2S vgl. S. 853. — Die Ggw. von SO_2 in den Gasen der Vulkane erklärt sich also auf einfache Weise durch die Verdrängung und Oxydation des S der Sulfide durch Wasserdampf bei Rotglut. Die Hypothese einer Mitwirkung von Luftsauerstoff ist demnach unnötig (vgl. S. 853). GAUTIER (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1465; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 934; *C.-B.* **1906**, 2, 403).

Wässrige Lösung. — Zu S. 414, Z. 17 v. o. — Der Gehalt an S''-, HS'-, H·- und OH'-Ionen in wss. Sulfidlsgg. beträgt nach KNOX (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 477; *C.-B.* **1906**, 2, 585):

Lösung	S''	HS'	H_2S	H·	OH'
1 mol. Na_2S	0.09	0.91	1.3×10^{-7}	1.3×10^{-14}	0.91
1 mol. NaHS	3.6×10^{-5}	1	3.6×10^{-4}	3.3×10^{-11}	3.6×10^{-4}
1 mol. $(NH_4)_2S$	3×10^{-6}	1	5×10^{-2}	5×10^{-10}	2.5×10^{-5}
1 mol. NH_4HS	1.6×10^{-7}	0.93	0.07	0.7×10^{-8}	1.7×10^{-6}
Gesättigt an H_2S	1.2×10^{-15}	0.95×10^{-4}	0.1	0.95×10^{-4}	1.3×10^{-10}
Ges. H_2S + 1-n. Essigsäure	0.6×10^{-13}	2×10^{-6}	0.1	4×10^{-3}	3×10^{-12}
Ges. H_2S + 1-n. HCl	1.1×10^{-23}	0.91×10^{-8}	0.1	1	1.2×10^{-14}

In sämtlichen Alkalisulfidlsgg. ist OH' > H·; diese Lsgg. reagieren also sämtlich alkalisch. KNOX.

Zu S. 415, Z. 22 v. o. — Hier einschieben: Verhalten gegen Nitroprussidnatrium vgl. unter Analytisches, S. 422 und Nachtrag, S. 856.

Polysulfide. — Zu S. 417, Z. 26 v. u. — Durch Eintragen von S in die Monosulfidlsgg. von Rb und Cs und Einengen zur Kristallisation kann man nicht zu reinen Di- oder Trisulfiden, wohl aber zu Tetrasulfiden gelangen; besonders bei Cs ist die Neigung zur Tetrasulfidbildung groß. Daraus folgt also aufs neue, daß in Lösungen niedriger Polysulfide Tetrasulfide die beständigsten sind. Die Absättigung der Alkalipolysulfide mit S wird erst beim Hexasulfid erreicht; thermostabile

S-Verbb. von der Formel M_2S_n, worin n eine gebrochene Zahl bedeutet, existieren unter den gegebenen Bedingungen nicht. Vgl. bei Polysulfiden von Rb und Cs. BILTZ u. WILKE-DÖRFURT (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 297; *C.-B.* **1906**, 1, 1399).

Zu S. 419, Z. 25 v. u. — Periodische Vorgänge bei der Elektrolyse der Polysulfide vgl. KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 431; **46**, (1905) 113; *C.-B.* **1905**, 1, 1302; 2, 950).

Analytisches. Nachweis. — Zu S. 422, Z. 16 v. o. – Die durch Einw. von Nitroprussiden auf Sulfide hervorgerufene Färbung (vgl. Analytisches, S. 422) ist für alle Nitroprusside bei vollkommener Uebereinstimmung der Bedingungen merklich dieselbe, aber je nach den Versuchsbedingungen sehr verschieden: Bei Einw. eines l. Sulfides auf Natriumnitroprussid und allgemein auf jedes l. oder unl. Nitroprussid entsteht eine *blaue* Substanz. Damit die blaue Farbe erscheint, dürfen freies Alkali, Erdalkali (hydrolytisch spaltbare Alkalisalze: Borate, Phosphate, Tartrate usw.) nicht vorhanden sein. Die Menge des Nitroprussids soll kleiner als die des Sulfids sein. Die Färbung tritt in Glycerin und mit alkoh. Sulfidlsg. leichter ein; in wss. Lsg. ist ein Ueberschuß von H_2S notwendig oder statt dessen Zusatz von $NaHCO_3$ oder CO_2-haltigem Wasser. — Läßt man ein l. Nitroprussid im Ueberschuß auf ein ebenfalls l. Sulfid bei Ggw. einer hinreichenden Menge freien Alkalis einwirken, so tritt eine *rote* Färbung auf; bei Ueberschuß von Alkali ist die Farbe *orangegelb* bis *gelb*. Das Auftreten *violetter* und *purpurner* Töne ist auf Mischung der gleichzeitig entstandenen blauen und gelben Verb. zurückzuführen. — Die rotgelben, roten, purpurnen und violetten Farben in ihren zahlreichen Abstufungen, die bei Einw. eines l. Sulfids auf ein l. Nitroprussid entstehen können, sind das Resultat eines rein physikalischen Phänomens: es bilden sich nämlich gleichzeitig zwei Substanzen, eine blaue (das einzige Reaktionsprod. zwischen Sulfid und Nitroprussid) und eine gelbe (durch Einw. von Alkali oder Erdalkali auf normales Nitroprussid). Zusammensetzung und Konstitution der entstehenden Verb. vgl. bei Nitroprussiden.

Die Anwendung des Nitroprussids in der Analyse zeigt als Na-Salz die nicht ionisierten l. Sulfide an und ist daher weniger empfindlich als die Metallsalzlsgg., die Reagens auf Sulfidion sind. Die Empfindlichkeit der Nitroprussidreaktion nimmt auf Zusatz von Stoffen, welche die Ionisierung zurückdrängen, entsprechend zu; hydrolytische Spaltung der Sulfide wirkt entgegengesetzt. Alkalien (NH_3 weniger) und Alkalikarbonat erhöhen die Empfindlichkeit, besonders wenn man die Lsg. gefrieren läßt. — Bleibt die Färbung aus, so kann trotzdem Sulfid vorhanden sein, jedoch in einer unter der Empfindlichkeitsgrenze liegenden Menge. Sulfid und Hydrosulfid können durch Nitroprussid nicht unterschieden werden. VIRGILI (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 409; *C.-B.* **1906**, 2, 909).

Bestimmung. — Zu S. 423, Z. 25 v. o. — Jodometrische Best. von H_2S vgl. auch BRUNCK (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 541; *C.-B.* **1906**, 2, 1521).

Zu S. 424, Z. 22 v. u. — *Best. von Polysulfiden:* Man führt entweder die Substanz mit ammoniakalischem H_2O_2 in Sulfat über: 0.2 bis 0.3 g werden in einem Gemisch von drei ccm absol. A. und sieben ccm konz. NH_3 gelöst und mit einer Mischung von zehn ccm 5%igem H_2O_2 und fünf ccm konz. NH_3 oxydiert; man entfernt A., NH_3 und überschüssiges H_2O_2 auf dem Wasserbad, während man den Alkaligehalt durch Abrösten einer zweiten Substanzprobe im Porzellantiegel oder durch Filtration mit 0.1-n. Säure bestimmt. — Oder: man röstet die Probe bequemer trocken im O-Strom und fängt die Röstgase in ammoniakalischem H_2O_2 auf; die Wägung der Sulfate ergibt dann den Alkaligehalt, die Fällung der vorgelegten Fl. mitsamt den aufgelösten Röstprodd. mittels $BaCl_2$ den Schwefel. BILTZ u. WILKE-DÖRFURT (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 297; *C.-B.* **1906**, I, 1399). — Daselbst vgl. auch thermoanalytischer Nachweis von Tri-, Tetra- und Hexasulfiden.

Zu S. 424, Z. 14 v. u. — Umgehung in der Analyse: DUCOMMUN (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **43**, (1906) 635; *C.-B.* **1906**, 1, 86); EBLER (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 61; *C.-B.* **1906**, 1, 157).

SCHWEFEL UND SAUERSTOFF; SCHWEFEL, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Zu S. 430, Z. 1 v. o. — Hier einschieben:

A I. Schwefelhydrat.

1. *H_2SO?* — Versuche zur Darst. dieses Körpers führten zu keinem Resultat.

Ausgehend von der Beobachtung, daß sich Na_2SO_3 in alkal. Lsg. mit Benzylchlorid quantitativ zu Benzylsulfosäure umsetzt (vgl. S. 860), ver-

wendeten Fromm u. de Seixas Palma (*Ber.* **39**, (1906) 3317; *C.-B.* **1906**, 2, 1603) *Benzylchlorid* und Alkali als Reagenzien auch für die übrigen niederen Sauerstoff- und Wasserstoffverbb. des S. Es ließ sich erwarten, daß, wie H_2SO_3 in Benzolsulfosäure, auch H_2SO_2 (*Sulfoxylsäure*) in Sulfinsäuren (vgl. S. 858), und H_2SO (*hypothetisches Schwefelhydrat*) bzw. Na_2SO (*hypothetisches Natriumsulfoxyd*) in Sulfoxyde übergehen.

Die Bildung von *Schwefelhydrat* bzw. *Natriumsulfoxyd* suchten Fromm u. de Seixas Palma mittels Benzylchlorid und Alkali nach folgenden Rkk. nachzuweisen: 1. Aus *Thionylchorid* und *Zinkstaub.* — Die Rk. verläuft jedoch, selbst bei Anwesenheit von Benzylchlorid und Ae., nach: $2SOCl_2 + 2Zn = 2ZnCl_2 + SO_2 + S$. — 2. Aus *Natriumsulfid* und *Wasserstoffperoxyd.* — Das Reaktionsprod. gibt mit Benzylchlorid nur Merkaptan, Benzylsulfid und Benzyldisulfid. — 3. Aus *Natriumhypochlorit* und *Natriumsulfid.* — Das Hypochlorit oxydiert einen Teil des Sulfides zu Sulfat. — 4. Aus *Alkalihydroxyd* und *Schwefel.* — Die Einw. von S auf ein Gemisch von wss. KOH, A. und Benzylchlorid ergibt Benzyldisulfid, KCl, $K_2S_2O_3$, Thiolbenzoesäure und Benzoesäure; etwa nach: $C_6H_5CH_2Cl + 2S + 4KOH = C_6H_5CO.SK + KCl + K_2S + 3H_2O$. Ob die erreichte kräftige Oxydation durch die Auflösung des S in KOH selbst bewirkt, oder ob zuerst KO.SK gebildet wird (nach: $2KOH + S = K_2SO + H_2O$), das wie Alkaliperoxyde oxydierend wirkt, kann nicht entschieden werden.

Eine Zusammenstellung der H-O-Verbb. des Schwefels nach zwei-, vier- und sechswertigem S lehrt, daß alle Derivate des sechswertigen S mit zwei, drei oder vier O-Atomen relativ indifferent und alle Derivate des vierwertigen S mit ein, zwei oder drei O-Atomen gute Reduktionsmittel sind. Vielleicht sind die Derivate des zweiwertigen S Oxydationsmittel; dann ließe sich erklären, warum die Darst. und der Nachweis des Natriumsulfoxydes nicht glückt, denn es wäre in der einen tautomeren Form (NaO.SNa) ein Oxydationsmittel, in der anderen ($Na_2S.O$) ein Reduktionsmittel. Fromm u. de Seixas Palma.

2. *S_8,H_2O.* — Ein *Hydrat* des Schwefels von der Zus. S_8,H_2O hat Spring (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **25**, (1906) 253; *Bull. Acad. Belg.* **1906**, 452; *Naturw. Rundsch.* **21**, (1906) 394; *C.-B.* **1906**, 2, 1036 und 1302) erhalten, indem er den aus SO_2 und H_2S bei Ggw. von W. gebildeten S (vgl. S. 847 u. S. 876) durch monatelanges Dialysieren mit täglich frischem W. von Säure befreit und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum trocknet. Man erhält eine gelbliche, zum Teil durchscheinende Masse von muscheligem Bruch, die beim Waschen mit CS_2 51.6 % S verliert. Der in CS_2 unl. Teil gibt von ca. 80° an W. ab, beim Schmp. des S eine der Formel S_8,H_2O entsprechende Menge (S_8 = Molekulargröße des festen S!). — Die D. des in Zylinderform gepreßten Hydrates beträgt bei 19°, bezogen auf W. von 4°, = 1.9385; das wiese nach $\frac{93.6}{2.07} + \frac{6.4}{1} = 51.6$; $\frac{100}{51.6} = 1.9380$ auf oktaedrischen S hin, wenn der nach Entfernung des W. verbleibende S nicht unl. in CS_2 wäre. — Das gepulverte Hydrat verliert bei sieben Monate langem Stehen über H_2SO_4 2.41 % H_2O, das gepreßte 1.33 %; es hat also eine Dampftension. Ein Teil des Hydrates wird zerstört, gleichzeitig hat seine D. zugenommen. Bleibt der entwässerte Körper mit W. in Berührung, so vermindert sich D. wieder; es existiert also ein Zustand des S, der sich mit W. direkt verbindet, und der das Wasser im trockenen Mittel wieder abgibt. — Der im Exsikkator partiell dehydratisierte S gibt in Pulverform 3.1 %, im gepreßten Zustande 5.8 % an CS_2 in Lösung. Druck begünstigt also den Uebergang der Materie in einen Zustand größerer Dichte. — Der S, der nach Abzug des W. zurückbleibt, scheint eine besondere, noch unbekannte Varietät zu sein. Spring.

A II. Sulfoxylsäure. H_2SO_2.

Zu S. 430, Z. 19 v. o. — Eine ätherische Lsg. des Zinksalzes wird auf folgendem Wege gewonnen: Trägt man in eine absolut ätherische Lsg. von 14 g Sulfurylchlorid allmählich in der Kälte 15 g Zinkstaub ein, so bilden sich

(bei wiederholtem Eintauchen in eine Kältemischung) ausschließlich $ZnCl_2$ und *Zinksulfoxylat*, nach: $SO_2Cl_2 + 2Zn = ZnCl_2 + ZnSO_2$, welche beide in Ae. l. sind. — Die filtrierte ätherische Lsg. gibt mit 40 ccm 50 %igem A., 10 ccm 10 %igem NaOH und 25 g *Benzylchlorid* (vgl. S. 856, unten) bei einstündigem Erhitzen unter Rückfluß nur Benzylsulfon, nicht Benzylsulfosäure; daher ist in der ätherischen Lsg. nur Zinksulfoxylat, nicht Zinkhydrosulfit enthalten (vgl. auch unten). — Beim Eindampfen der ätherischen Lsg. im Vakuum zersetzt sich das Salz; es hinterbleibt eine braune $ZnCl_2$-haltige, sirupöse Substanz, die mit Benzylchlorid und Alkali kein Sulfon mehr liefert.

Die Rk. von $Na_2S_2O_4$, NaOH und Zinkstaub mit Benzylchlorid (vgl. unten) zeigt, daß, wenn H_2SO_3 die Muttersubstanz der Sulfosäuren darstellt, die Sulfoxylsäure H_2SO_2 die Muttersubstanz der Sulfinsäuren und Sulfone ist. Fromm u. de Seixas Palma (*Ber.* **39**, (1906) 3317; *C.-B.* **1906**, 2, 1603).

Hydroschweflige Säure. $H_2S_2O_4$.

Bildung. — Zu S. 431, Z. 11 v. u. — Bildung aus HCOOH und wss. H_2SO_3 vgl. Kapff (S. 860).

Hydrosulfite. Darstellung. — Zu S. 434, Z. 18 v. u. — Durch die im D. R.-P. 160529 genannten Entwässerungsmittel lassen sich auch aus wässerigen Hydrosulfitlsgg. direkt kristallwasserfreie Hydrosulfite abscheiden, wenn man genau eine Temp. einhält, die oberhalb der „Entwässerungstemp." des betreffenden Hydrosulfits liegt. Badische Anilin- und Sodafabrik (*D. R.-P.* 162912 (1904), *Zus.-Pat.* zu 160529 (1904)).

Haltbare, kristallwasserfreie Hydrosulfite werden auch erhalten, wenn man die kristallwasserhaltigen Salze oder auch direkt die konz. Lsg. dieser Salze in Ggw. oder Abwesenheit von Alkoholen bei höherer Temp. mit hochprozentiger Alkalilauge behandelt. Badische Anilin- und Sodafabrik (*D. R.-P.* 171362 (1904) und *Zus.-Pat.* 171363 (1904); *C.-B.* **1906**, 2, 378 und 379). — Die kristallwasserfreien Alkalihydrosulfite lassen sich in einer einzigen Operation aus den kristallwasserfreien Zinkhydrosulfiten durch Behandlung mit starker Alkalilauge nach dem Verfahren des Hauptpatentes (171362; oben) herstellen. Badische Anilin- und Sodafabrik (*Zus.-Pat.* 172929 (1905); *C.-B.* **1906**, 2, 379). — Zu wasserfreien Hydrosulfiten in guter Ausbeute und von großer Reinheit gelangt man auch durch direktes Aussalzen der etwa 50 bis 70° heißen Hydrosulfitlsg., z. B. mit NaCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3, $NaNO_3$, CH_3COONa usw. zur Darst. des wasserfreien Na-Salzes; mit konz. $CaCl_2$-Lsg. zur Darst. des wasserfreien Ca-Salzes. Ueberhaupt erhält man auf diese Weise die auf irgend eine Art abgeschiedenen Hydrosulfite oder deren Doppelsalze, z. B. Zinkalkalihydrosulfite usw., direkt in wasserfreier Form. Badische Anilin- und Sodafabrik (*D. R.-P.* 171991 (1905); *C.-B.* **1906**, 2, 379).

Verfahren zur Darst. haltbarer Präparate aus Hydrosulfiten und Ketonen vgl. Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning (*D.R.-P.* 165808 (1904); *C.-B.* **1906**, 1, 423; *Zus.-Pat.* zu 162875 (1904); *C.-B.* **1905**, 2, 1206); aus Hydrosulfiten und Aldehyden vgl. auch Badische Anilin- und Sodafabfik (*D. R.-P.* 180529 (1904); *C.-B.* **1907**, 1, 682).

Eigenschaften. — Zu S. 436, Z. 2 v. o. — Erhitzt man trockenes $Na_2S_2O_4$, wss. NaOH und etwas Zinkstaub mit Benzylchlorid (vgl. S. 856) zwei Stunden am Rückflußkühler, so bilden sich Benzylsulfon, ben-

zylsulfosaures Na und Benzylalkohol; in der Kälte läßt sich die B. von Benzylsulfinsäure nachweisen. — Der Verlauf dieser Rk. bestätigt die Formel von BINZ (vgl. S. 436). Eine heiße alkal. Lsg. des Hydrosulfits wirkt wie eine Lsg. von schwefligsaurem und sulfoxylsaurem Salz; das Sulfit liefert mit Benzylchlorid sulfosaures Salz, das Sulfoxylat liefert Benzylsulfon: $Na_2S_2O_4 + 2NaOH = Na_2SO_3 + Na_2SO_2 + H_2O$; — $Na_2SO_3 + C_7H_7Cl = C_7H_7SO_3Na + NaCl$; — $Na_2SO_2 + C_7H_7Cl = C_7H_7SO_2Na + NaCl$; — $C_7H_7SO_2Na + ClC_7H_7 = C_7H_7.SO_2.C_7H_7 + NaCl$. FROMM u. DE SEIXAS PALMA (*Ber.* **39**, (1906) 3317; *C.-B.* **1906**, 2, 1603).

Konstitution. — Zu S. 436, Z. 24 v. o. — Die Formel von BINZ wird bestätigt durch die Rk. von $Na_2S_2O_4$ mit Benzylchlorid (vgl. oben). FROMM u. DE SEIXAS PALMA (*Ber.* **39**, (1906) 3317; *C.-B.* **1906**, 2, 1603).

Anwendung. — Zu S. 436, Z. 26 v. u. — Zum Bleichen von Getreide vgl. ZIMMERMANN u. BUCHENAU (*D. R.-P.* 167164 (1904); *C.-B.* **1906**, 1, 883); — als Bleichmittel in der Zuckerfabrikation vgl. HERZFELD (*Z. Ver. Rübenzuck.-Ind.* **1906**, 629; *C.-B.* **1906**, 2, 570).

Zu S. 436, Z. 26 v. u. — Hier einschieben: IX. *Bestimmung.* — *Auf volumetrischem Wege.* — 1. *Mit Kupfersulfat.* — Man titriert die Hydrosulfitlsg. mit einer überschüssiges NH_3 enthaltenden $CuSO_4$-Lsg. SCHÜTZENBERGER u. RISLER (*Bull. soc. chim.* [2] **19**, (1873) 152; **20**, (1873) 145); TIEMANN u. PREUSSE (*Ber.* **12**, (1879) 1768). — Nach BERNTHSEN (*Ber.* **13**, (1880) 2277) läßt man die Hydrosulfitlsg. zur Kupferlsg. in Wasserstoffatmosphäre fließen (wie es auch TIEMANN u. PREUSSE angaben), aber zur scharfen Erkennung der Endpunktes der Rk. läßt man, wenn die Fl. kaum mehr blau erscheint, einige Tropfen Indigolsg. hinzufließen, wodurch die Fl. wieder schmutzig blau gefärbt wird und bei weiterem Zusatz von Hydrosulfit plötzlich und scharf in Hellgelb umschlägt.

2. *Mit Indigoarmin.* — Vgl. TIEMANN u. PREUSSE; BERNTHSEN.

3. *Mit Kaliumpermanganat.* — Diese von GOPPELSRÖDER (*Bull. soc. Mulhouse* **1873**, 643) vorgeschlagene Methode ist nach BERNTHSEN nicht brauchbar, da die Hydrosulfitlsgg. oft noch geringe Mengen Sulfit und Thiosulfat enthalten.

4. *Mit Eisenammoniakalaun.* — Vgl. MOHR (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 138); KÖNIG u. KRAUCH (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 271).

5. *Mit ammoniakalischem AgCl.* — $H_2S_2O_4$ und Hydrosulfite reduzieren die Halogensalze des Ag zu metallischem Ag, während die Zersetzungsprodd. der hydroschwefligen Säure, wie Sulfite, Bisulfite und Thiosulfate, auf diese Silbersalze nicht einwirken. Verwendet man eine Lsg. von AgCl in überschüssigem NH_3 (ungefähr das vierfache der theoretischen Menge an AgCl), so tritt die Reduktion: $2AgCl + 4NH_3 + Na_2S_2O_4,2H_2O = 2NaCl + 2(NH_4)_2SO_3 + Ag_2$ augenblicklich ein. Auch die Formaldehydverbb. der $H_2S_2O_4$ (vgl. d. Bd. S. 435, unten) setzen sich mit ammoniakalischer AgCl-Lsg. bei 80° glatt um. SEYEWITZ u. BLOCH (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 293; *C.-B.* **1906**, 2, 358).

Schwefeldioxyd und sog. schweflige Säure.

Gasförmiges Schwefeldioxyd. Darstellung. — Zu S. 440, Z. 15 v. o. — Darst. durch Einw. von S auf Sulfate vgl. BRÜCKNER, S. 871.

Zu S. 440, Z. 29 v. u. — Apparat zur Darst. von SO_2 aus konz. H_2SO_4 und Bisulfitlauge: GEISEL (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 726; *C.-B.* **1905**, 2, 529); KÜSTER u. ABEGG (*Z. f. chem. Apparatenkunde* **1**, (1906) 89; *C.-B.* **1906**, 1, 885).

Zu S. 440, Z. 24 v. u. — Entschwefelung von Schwefelerzen und schwefelhaltigen Hüttenerzeugnissen vgl. auch CARMICHAEL (*D. R.-P.* 175436 (1901); *C.-B.* **1906**, 2, 1150).

Zu S. 440, Z. 11 v. u. — Zur Gewinnung von SO_2 aus Gasgemischen (auch solchen, die nur sehr wenig SO_2 enthalten) empfehlen BERGMANN u. BERLINER (*D. R.-P.* 160940 (1902); *C.-B.* **1905**, 2, 89) *Dicalciumphosphat*, das nach GERLAND (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 123) bei Ggw. von W. SO_2 absorbiert, um es beim Erhitzen wieder abzugeben. Nach BERGMANN u. BERLINER beruhen diese Rkk. auf chemischen Vorgängen: $2CaHPO_4 + 2SO_2 + 2H_2O = CaH_4(PO_4)_2 + Ca(HSO_3)_2$; $CaH_4(PO_4)_2 + Ca(HSO_3)_2 = 2CaHPO_4 + 2SO_2 + 2H_2O$. — Verfahren, in Generatoren erzeugte Gase von SO_2 zu befreien, vgl. DEUTSCHE BAUKE-GAS-GESELLSCHAFT (*D. R.-P.* 172041 (1904); *C.-B.* **1906**, 2, 732).

Physikalische Eigenschaften. — *Zusammendrückbarkeit.* — Zu S. 442, Z. 9 v. o. — Nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **126**, (1898) 954; *C.-B.* **1898**, 1, 1012) ist das Gewicht eines Liters eines Gases $L_0 = L(1-a)$; der Koeffizient a ist bestimmt durch die Gleichung $1 - \frac{p_1 v_1}{p_0 v_0} = a(p_1 - pv)$. Für SO_2 ergeben die Faktoren a und L bei einem Druckintervalle von 200 bis 800 mm Hg und das daraus berechnete Mol.-Gew. folgende Werte: a = +0.02386; L = 2.92664; Mol.-Gew. = 64.036. JAQUEROD u. SCHEUER (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1384; *C.-B.* **1905**, 2, 95).

Bildunyswärme. — Zu S. 443, Z. 22 v. o. — Lies: *Annuaire pour l'an 1877 publiê par le Bureau des Longitudes*, 395.

Durch Verbrennen von S in der kalorimetrischen Bombe unter variablem Druck erhielt GIRON (*Compt. rend.* **139**, (1904) 1219; **140**, (1905) 1704; *C.-B.* **1905**, 1, 328; 2, 380) folgende Werte:

Druck in Atm.	Bildungswärme von SO_2	$\frac{SO_3}{SO_2 \times SO_3}$	Druck in Atm.	Bildungswärme von SO_2	$\frac{SO_3}{SO_2 \times SO_3}$
2.5	7043°	0.142	25	7788°	0.228
5	7160	0.165	30	7841	0.272
10	7219	0.184	35	8026	0.294
15	7445	0.188	40	8088	0.307
20	7552	0.219	45	8113	0.312

Die Extrapolation dieser Zahlen auf Atmosphärendruck ergibt den Wert 69.800 Kal. — Die Bildungswärme steigt also ebenso wie die prozentische Ausbeute an SO_2 mit Erhöhung des Druckes. Während GIRON zunächst das Wachsen der Bildungswärme mit dem Druck auf die Entstehung von S_2O_7 zurückführte, gibt er diese Anschauung später auf, da er S_2O_7 als endotherme Verb. erkannte. Die überschüssige Wärmeentw. wird vielmehr durch die B. von $H_2S_2O_7$ erklärt, die sich in W. unter starker Wärmeentw. (vgl. S. 481) auflöst. Das W. rührt her von den geringen Mengen von Feuchtigkeit oder H, die dem käuflichen O beigemengt sind. GIRON.

Molekularattraktion von SO_2 vgl. MILLS (*J. of Phys. Chem.* **10**, (1906) 1; *C.-B.* **1906**, 1, 1310).

„*Chemische Konstante*" von SO_2 = 3.3. NERNST (*Ges. Wiss. Götting.* **1906**, 1; *C.-B.* **1906**, 2, 399).

Flüssiges Schwefeldioxyd. — Zu S. 449, Z. 8 v. o. — $Kp._{760} = -10.09°$. GIBBS (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 851; *C.-B.* **1905**, 2, 603).

Wässrige schweflige Säure. — Zu S. 457, Z. 6 v. u. — Ueber Oxydation durch Elektrolyse mit Wechselstrom vgl. BROCHET u. PETIT (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 441; *Ann. Chim. Phys.* [8] 5, (1905) 307; *C.-B.* **1905**, 2, 424).

Zu S. 461, Z. 20 v. o. — Nach LUNGE u. BERL (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 807; *C.-B.* **1906**, 2, 368) bildet sich bei Einw. von NO_2 oder von HNO_2 auf H_2SO_3, wenn auch nur vorübergehend, *Sulfonitronsäure* (RASCHIG's *Nitrosisulfosäure*). Vgl. diese, S. 695; ferner bei Theorie des Bleikammerprozesses, S. 863.

Zu S. 461, Z. 10 v. u. — Ein Gemisch von H_2SO_3 und HCOOH stellt ein sehr wirksames Reduktionsmittel dar, auch für Substanzen, die durch jeden der einzelnen Körper allein nicht reduziert werden (Nitrobenzol, Indigodisulfosäure usw.). Dies beruht auf B. von *hydroschwefliger* Säure in der Lsg., nach: $HCOOH + 2H_2SO_3 = H_2S_2O_4 + 2H_2O + CO_2$, bzw.: $HCOONa + 2NaHSO_3 = Na_2S_2O_4 + H_2O + NaHCO_3$. KAPFF (*D. R.-P.* 175582 (1905); *C.-B.* **1906**, 2, 1667).

Sulfite. — Auf S. 465, Z. 5 v. o. — Hier einschieben: 9. *Verschiedenes.* — Erhitzt man 250 g kristallisiertes, fein gepulvertes Natriumsulfid, 125 g Benzylchlorid und 200 ccm 10%ige NaOH 1½ Std. zum Kochen, so entsteht fast quantitativ das Na-Salz der Benzylsulfosäure (vgl. S. 856). FROMM u. DE SEIXAS PALMA (*Ber.* **39**, (1906) 3308; *C.-B.* **1906**, 2, 1602).

Einw. von Aceton auf Alkalisulfite vgl. ROTHMUND (*Monatsh.* **26**, (1905) 1545; *C.-B.* **1906**, 1, 742).

Physiologisches Verhalten. — Zu S. 466. — Untersuchungen über die im Clayton-Apparat, welcher zur Erzeugung großer Mengen von trockenem SO_2 für Desinfektion und Entrattung von Schiffen dient, entwickelten Gase und ihre physiol. Wrkg. vgl. TREMBUR (*Arch. Hyg.* 52, (1905) 255; *C.-B.* **1905**, 2, 62). — Ueber die Verbreitung von SO_2 und von Sulfiten als Konservierungs- und Bleichungsmittel von Nahrungsmitteln vgl. GRIMALDI (*Staz. sperim. agrar. ital.* 38, (1905) 577; *C.-B.* **1905**, 2, 1550). — Aufnahme von SO_2 durch Hackfleisch aus den Verbrennungsprodd. des Leuchtgases vgl. KICKTON (*Z. f. Unters. Nahr.-Genussm.* **10**, (1905) 159; *C.-B.* **1905**, 2, 1113). — Aufnahme von SO_2 durch in H_2SO_4-haltiger Luft aufbewahrtes Fleisch vgl. KICKTON (*Z. f. Unters. Nahr.-Genussm.* **11**, (1906) 324; *C.-B.* **1906**, 1, 1449).

Vorgang der Anpassung von Hefen an SO_2 vgl. GIMEL (*Ber. Dtsch. botan. Ges.* **23**, (1905) 489; *C.-B.* **1906**, 1, 864); POZZI-ESCOT (*Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* **23**, (1906) 1021; *C.-B.* **1906**, 1, 1896).

Bestimmung der Grenze der Gesundheitsschädlichkeit von SO_2 in Nahrungsmitteln vgl. JACOBJ u. WALBAUM (*Arch. exp. Path.* **54**, (1906) 421; *C.-B.* **1906**, 1, 1446). — Allgemeines über Gesundheitsschädlichkeit von H_2SO_3 und ihren Verbb. vgl. WALBAUM (*Arch. Hyg.* **57**, (1906) 87; *C.-B.* **1906**, 2, 444).

Analytisches. — Zu S. 469, Z. 24 v. o. — SCHUMACHER u. FEDER (*Z. f. Unters. Nahr.-Genussm.* **10**, (1905) 415 u. 649; *C.-B.* 1905, 2, 1382; **1906**, 1, 280) bestimmen SO_2 durch einfache Titration des aus KJO_3 ausgeschiedenen J, nach: $2KJO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = K_2SO_4 + 4H_2SO_4 + 2J$, ohne Berücksichtigung der noch vorhandenen Jodatmenge. Vor der Titration mit $Na_2S_2O_3$ muß die gebildete H_2SO_4 z. B. durch $CaCO_3$ neutralisiert werden, da dieselbe sonst sofort weiter auf das entstehende NaJ unter Jodausscheidung einwirkt, so daß im ganzen die fünffache Menge an J wie durch SO_2 allein ausgeschieden wird. — Die Nichtbestimmbarkeit der H_2SO_3 durch Titrieren der $NaHCO_3$-haltigen SO_3''-Lsgg. soll sich nach RUPP u. FINCK (*Ber.* **35**, (1902) 3694; *C.-B.* **1902**, 2, 1432) dadurch heben lassen, daß man die Direkttitration durch eine Restbestimmung mit überschüssigem J ersetzt. — Nach RUFF u. JEROCH (*Ber.* **38**, (1905) 409; *C.-B.* **1905**, 1, 831) erhält man auch dabei unrichtige Resultate. Vgl. hierzu RUPP (*Ber.* **38**, (1905) 1903; *C.-B.* **1905**, 2, 165). — Die nicht einwandfreie RUPP'sche Methode führt in folgender Abänderung zu einer ziemlich genauen Bestimmung von H_2SO_3 und l. Sulfiten: Man setzt wenigstens zweimal soviel J, als theoretisch zur Oxydation erforderlich ist, zu der mit 1 g $NaHCO_3$ versetzten Lsg. der Substanz, deren Vol. nicht mehr als 100 ccm betragen soll. Hierauf wird vorsichtig mit HCl angesäuert und dann erst der in der sauren Lsg. verbleibende Ueberschuß von J mit $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert. ASHLEY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **20**, (1905) 13; *Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 211; *C.-B.* **1905**, 2, 922).

Vergleich der Methoden zur Best. von H_2SO_3: MATHIEU (*Rev. intern. falsific.* **19**, (1906) 56; *C.-B.* **1906**, 2, 629).

Apparat zur Best. von SO_2: ARGYRIADÈS (*Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* **24**, (1906) 511; *C.-B.* **1907**, 1, 500).

Anwendung. — Zu S. 469, Z. 11 v. u. — In der Zuckerfabrikation vgl. auch PELLET (*Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* **24**, (1906) 105; *C.-B.* **1906**, 2, 1293). — Zur Konservierung des Weines: KELHOFER u. HUBER (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **44**, (1906) 625; *C.-B.* **1906**, 2, 1687); Einfluß auf Entwicklung und Haltbarkeit der Obstweine: MÜLLER-THURGAU (*C.-B. Bakteriol.*, II. Abt., **17**, (1906) 11; *C.-B.* **1906**, 2, 1687).

Schwefelsäureanhydrid, Schwefeltrioxyd. SO_3.

Bildung. — Zu S. 470, Z. 7 v. u. — Bildet sich bei Entladung von Teslaströmen durch SO_2 und O. FINDLAY (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 129; *C.-B.* **1906**, 1, 990).

Darstellung. Kontaktverfahren. — Zu S. 473, Z. 21 v. o. — Um bei dem SO_3-Kontaktverfahren an Pt zu sparen und dennoch hohe Ausbeute zu erzielen, läßt man den katalytischen Prozeß innerhalb des Kontaktraumes sich zuerst bei hoher, dann bei niedriger Temp. abspielen. Der geringe Rest des bei hoher Temp. (450 bis 550°) nicht in SO_3 übergeführten SO_2 wird bei etwa 400° mit einer geringeren Platinmenge oxydiert. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING (*D. R.-P.* 169728 (1900); *C.-B.* **1906**, 2, 184).

Theorie des Kontaktprozesses. — Zu S. 473, Z. 1 v. u. — BODENSTEIN u. POHL (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 373; *C.-B.* **1905**, 2, 201) bestimmten die Gleichgewichtskonstanten zwischen SO_3, SO_2 und O_2 innerhalb der Tempp. 528 bis 897°; dieselben stimmen mit den aus der Wärmetönung und ihren Temperaturkoeffizienten berechneten Werten gut überein:

Temp.	lg K gef.	lg K ber.	Temp.	lg K gef.	lg K ber.
528°	−4.809	−4.817	727°	−2.451	−2.453
579°	−4.126	−4.099	798°	−1.900	−1.922
627°	−3.500	−3.502	832°	−1.553	−1.573
680°	−2.914	−2.893	897°	−1.089	−1.083

Die Abweichungen gegen die Messungen von KNIETSCH, BODLÄNDER u. KÖPPEN und KÜSTER sind offenbar aus Temperaturschwankungen seitens dieser Forscher zu erklären. — Aus den Zahlen von BODENSTEIN und POHL berechnet sich die Wärmetönung der Rk. $SO_2 + O = SO_3$ nach der VAN'T HOFF'schen Gleichung zwischen 897 und 789° zu 21.5 Kal., zwischen 789 und 680° zu 21.7 und zwischen 680 und 528° zu 21.9 Kal. Hiermit stimmt der BERTHELOT'sche Wert bei Zimmertemp.: 22.6 Kal. (vgl. d. Bd. S. 476) vorzüglich überein. — Als Katalysator diente Platinschwamm, der in einem Quarzrohr mittels eines Platinfolienofens von HERAEUS auf die gewünschte Temp. erhitzt wurde. — Bei Anwendung des Platinkontaktverfahrens, also beim Arbeiten bei etwa 500° ist der Einfluß verdünnender Gase auf das Gleichgewicht zwischen SO_3, SO_2 und O_2 für die Technik belanglos, weil die Ausbeute ohnehin nahe an 100 % SO_3 liegt. BODENSTEIN u. POHL.

Nach Versuchen von LUCAS (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 457; *C.-B.* **1905**, 2, 579) stellte sich das Gleichgewicht nach vier bis fünf Stunden ein; die Konstanten waren unabhängig von den Anfangskonzentrationen und hatten die folgenden Werte:

Temp.	$K = \frac{(SO_2)^2 \cdot (O_2)}{(SO_3)^2}$	Temp.	$K = \frac{(SO_2)^2 \cdot (O_2)}{(SO_3)^2}$
500°	0.000001646	700°	0.0002525
600°	0.00002720	800°	0.001548

Die freie Bildungsenergie A des SO_3 kann durch die Formel ausgedrückt werden: $A = 18840 - 11.1\,T + 2.292 \log. \frac{P_{O_2} \cdot P_{SO_2}{}^2}{P_{SO_3}{}^2}$.

Theorie über die Ursache der günstigen Wrkg. des Pt als Kontaktsubstanz vgl. unter Kontaktsubstanzen, unten.

Kontaktsubstanzen. — Zu S. 474, Z. 13 v. o. — Ueber Darst. unter Benutzung von frisch abgerösteten und mit $Fe_2(SO_4)_3$ beladenen Kiesabbränden vgl. auch HILBERT u. BAYERISCHE AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE UND LANDWIRTSCHAFTLICH-CHEMISCHE FABRIKATE (*D. R.-P.* 163835 (1903); *C.-B.* **1905**, 2, 1649).

Zu S. 474, Z. 14 v. u. — Die Frage nach der Ursache der günstigen katalytischen Wrkg. des Pt darf nicht mit der Annahme einer Zwischenbildung der Oxyde PtO und PtO_2 beantwortet werden, da bei der gleichen Menge Pt in annähernd gleicher Verteilung bei derselben Temp. und ähnlicher Geschwindigkeit des Gasgemisches PtO zu Anfang nur etwa $^1/_5$ der Wrkg. von Pt zeigte, PtO_2 noch weniger. Diese Oxyde werden „*Pseudokatalysatoren*" genannt, weil sie erst im Laufe des Prozesses durch Reduktion zu Metall an Wirksamkeit gewinnen. Dasselbe gilt für PdO und PdO_2. — Die Reduktion von PtO durch SO_2 beginnt schon bei 130°, verläuft rasch bei 200° und überaus schnell bei 400°; PdO_2 ist oberhalb 200° schon völlig zerfallen; die Zers. von JrO_2 dagegen hat selbst bei 950° erst $^1/_{10}$ Atm. erreicht. Während also die Oxydbeständigkeit von Pt über Pd zum Jr wächst, folgen sich die drei Metalle in bezug auf die Temp. des katalytischen Maximums, d. h. der Maximalausbeute in Prozenten des erreichbaren Gleichgewichtes, wie in der Spannungsreihe: Pt (400°) → Jr (550 bis 600°) → Pd (700°; oberhalb und unterhalb stark abfallend). Also ist ein exothermes Oxyd der Pt-Metalle als wirksames Zwischenprod. des Kontaktprozesses ausgeschlossen; mehr Wahrscheinlichkeit dagegen hat die Deutung durch ein endothermes Oxyd wie das von ENGLER u. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 1; *C.-B.* **1902**, 1, 239) angenommene Peroxyd, für dessen B. bei höherer Temp. auch die Ver-

flüchtigung und Verstäubung des Pt und Jr in oxydierenden, nicht reduzierenden Gasen und das Spratzen von Pt, Pd und Ag bei Ggw. von O abgebenden Substanzen zu sprechen scheinen. WÖHLER, FOSS u. PLÜDDEMANN (*Ber.* **39**, (1906) 3538; *C.-B.* **1906**, 2, 1738).

Ueber die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses vgl. auch WINTELER (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1512 und 1654; *C.-B.* **1905**, 2, 1294 und 1516); BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1902; *C.-B.* **1906**, 1, 408); MESSEL (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 238; *C.-B.* **1906**, 1, 1058); WINTELER (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 237; *C.-B.* **1906**, 1, 1058); BAD. ANILIN- UND SODAFABRIK (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 334; *C.-B.* **1906**, 1, 1058); AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ZUCKERINDUSTRIE VORM. W. GRILLO (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 712; *C.-B.* **1906**, 2, 176). — Vgl. auch ferner FEIGENSOHN (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 851; *C.-B.* **1906**, 2, 1291).

Laboratoriumsapparat zur Darst. nach dem Kontaktverfahren vgl. LANG (*Z. f. physik. u. chem. Unterr.* **18**, (1905) 202; *C.-B.* **1905**, 2, 948).

Chemisches Verhalten. — Zu S. 478, Z. 26 v. o. — Beim Ueberleiten von SO_3-Dämpfen über glühendes Mg-Pulver bilden sich SO_2, MgO und MgS. BRÜCKNER (*Monatsh.* **26**, (1905) 675; *C.-B.* **1905**, 2, 383).

Pyroschwefelsäure. $H_2S_2O_7$.

Darstellung der rauchenden Schwefelsäure. — Zu S. 482, Z. 31 v. o. — Turmartiger Absorptionsapp. für SO_3 vgl. SCHLAMP VOM HOFE u. Co. (*D. R.-P.* 166599 (1904); *C.-B.* **1906**, 1, 419).

Schwefelsäure. H_2SO_4.

Darstellung. Bleikammerprozess. Apparatur. — Zu S. 495, Z. 26 v. u. — Ueber die *Bewertung des Ventilators* im Kammerverfahren und über den *Intensivbetrieb* vgl. LÜTY (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1253; *C.-B.* **1905**, 2, 934); RABE (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1735; *C.-B.* **1905**, 2, 1839); SCHLIEBS (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1900; *C.-B.* **1906**, 1, 409); HÜPPNER (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 2001; *C.-B.* **1906**, 1, 710); NIEDENFÜHR (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 61; *C.-B.* **1906**, 1, 878); HARTMANN u. BENKER (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 132; *C.-B.* **1906**, 1, 975); NEUMANN (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1814; **19**, (1906) 474; *C.-B.* **1906**, 1, 100 und 1578); HARTMANN u. BENKER (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 953; *C.-B.* **1906**, 2, 719). — *Apparatur im Bleikammerprozess*: COLEMANN (*J. Soc. Chem. Ind.* **24**, (1905) 482; *C.-B.* **1905**, 2, 360); GROSSE-LEEGE (*D. R.-P.* 162218 (1904); *C.-B.* **1905**, 2, 861). — Darst. in mehreren *hintereinander geschalteten*, nach Art der *Glovertürme* mit nitroser Schwefelsäure berieselten *turmartigen Apparaten* vgl. NEUMANN (*D. R.-P.* 169729 (1902); *C.-B.* **1906**, 1, 1637). — Verfahren und Vorrichtung zum *Befreien der Kammergase* der Schwefelsäurefabrikation von fertig gebildeter H_2SO_4 vgl. CELLARIUS (*D. R.-P.* 166745 (1904); *C.-B.* **1906**, 1, 420). — Ueber *Darst.* nach dem *Bleikammerverfahren* vgl. auch SOCIET` ANONIMA ING. L. VOGEL PER LA FABRICAZIONE DI CONCIMI CHIMICI (*D. R.-P.* 171088 (1904); *C.-B.* **1906**, 2, 186). — *Salpeterverlust* im Kammerprozeß vgl. INGLIS (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, (1906) 149; *C.-B.* **1906**, 1, 1192). — *Füllmaterial für Schwefelsäuretürme* vgl. HEINZ (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 705; *C.-B.* **1906**, 2, 175); LUNGE (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1125; *C.-B.* **1906**, 2, 826); LIEBIG (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1806; *C.-B.* **1906**, 2, 1883); — Winkelkörper für Reaktionstüme vgl. RABE (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 708; *C.-B.* **1906**, 2, 175). — *Mechanische Röstöfen* beim Bleikammerprozeß vgl. HARTMANN u. BENKER (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 132 und 1125; *C.-B.* **1906**, 1, 975; 2, 827).

Nachweis von N_2O in den Bleikammergasen vgl. HEMPEL u. HEYMANN (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 600; *C.-B.* **1906**, 2, 1088).

Ueber die neuesten Fortschritte im Bleikammerprozeß vgl. MEYER (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 523; *C.-B.* **1906**, 1, 1765). — Vgl. auch Schwefelsäurefabrikation der Gegenwart, FEIGENSOHN (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 851; *C.-B.* **1906**, 2, 1291).

Laboratoriumsapparat zur Darst. nach dem Bleikammerverfahren vgl. FRANKFORTER u. FRARY (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 744; *C.-B.* **1905**, 2, 802).

Theorie des Bleikammerprozesses. — Zu S. 497, Z. 28 v. o. — Die *Kondensationstheorie* von RASCHIG wird von LUNGE u. BERL (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 807; *C.-B.* **1906**, 2, 366) auf Grund folgender Gründe angefochten: Ein „chemischer" Beweis für die Existenz von gasförmigem N_2O_3 ist nicht möglich, und da alle früheren, auf physikalische Beobachtungen gegründeten Arbeiten die Annahme der Existenz von N_2O_3 im gasförmigen Zu-

stande bei gewöhnlicher Temp. nur bis zu einem minimalen Betrage, bei 50° und darüber aber überhaupt nicht gestatten, so ist die Annahme von gasförmigem N_2O_3 in der Atmosphäre der Bleikammer als Grundlage für eine Theorie über den Kammerprozeß nicht berechtigt. — Ferner ist RASCHIG's Behauptung, daß man die Kammerkristalle, SO_5NH, als Nitrosulfosäure, nicht als Nitrosylschwefelsäure ansehen müsse, für die Kristalle selbst unbeweisbar; für deren Lsg. in H_2SO_4 aber ist jedenfalls die Nitrosylformel als die richtige anzusehen.

Die Annahme der von RASCHIG als wesentliches Zwischenglied betrachteten (bisher noch nie, auch nur spurenweise, dargestellten!) *Nitrososulfosäure*, ist überflüssig, da sich die Verb. SO_5NH_2 („*Sulfonitronsäure*", von RASCHIG als „*Nitrosisulfosäure*" bezeichnet) bei Einw. von Stickstoffperoxyd oder HNO_2 auf H_2SO_3, ebenso bei Reduktion der Nitrosylschwefelsäure tatsächlich bildet. Sie geht äußerst leicht (durch freien O oder durch Oxydation mittels NO_2 unter Abspaltung von NO) in Nitrosylschwefelsäure über. Die Nitrosylschwefelsäure ihrerseits geht dann entweder durch Hydrolyse in H_2SO_4 und HNO_2 über (die aber keinen Augenblick in der Kammer bestehen kann, indem sie sich sofort in H_2O, NO und NO_2 spaltet), oder sie reagiert wie im Gloverturm mit SO_2, wobei H_2SO_4 und wiederum Sulfonitronsäure entstehen, die der Oxydation durch freien O oder durch NO_2 unterliegt. Das aus letzterem entstehende NO geht durch Luftsauerstoff wieder in NO_2 über. Daneben kann auch die im Nitrometer eintretende und von RASCHIG auch für die Bleikammer angenommene Spaltung der Sulfonitronsäure in NO und H_2SO_4 einhergehen. — Gegen RASCHIG's Theorie spricht auch, daß nach derselben notwendigerweise erhebliche Mengen von N_2O, NH_2OH und NH_3 in den Kammern entstehen müßten, was aber nicht der Fall ist (von RASCHIG wurden nur Spuren NH_3 nachgewiesen; vgl. S. 497 Absatz 3; ferner daß diese Theorie eine fortwährende B. und Wrkg. der HNO_2, die weder als solche, noch als Anhydrid in der Kammeratmosphäre anzunehmen ist, verlangt.

Dementsprechend kommen LUNGE und BERL auf die von LUNGE 1885 aufgestellte Bleikammertheorie zurück (vgl. LUNGE's Gleichungen, S. 496 unter 2, a). Aber die Bruttogleichung: $2SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2SO_5NH$ (Gleichung 1 von S. 496), auf deren linker Seite zu viele Moleküle als aufeinander reagierend angenommen werden, muß durch die Einschiebung der n a c h g e w i e s e n e n Zwischenstufe der Sulfonitronsäure in einfachere Gleichungen aufgelöst werden. Diese modifizierte Theorie wird durch folgende Reaktionsgleichungen dargestellt:

1. $SO_2 + NO_2 + H_2O = O{=}N\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown SO_2OH\end{matrix}$

2. a) $\begin{matrix} O{=}N\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown SO_2OH\end{matrix} \\ O{=}N\begin{matrix}\diagup SO_2OH \\ \diagdown OH\end{matrix}\end{matrix} + O = 2\left[\underset{\text{Sulfonitronsäure.}}{O{=}N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown SO_2OH\end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{Nitrosylschwefelsäure.}}{SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown ONO\end{matrix}}\right]$

b) $2SO_5NH_2 + NO_2 = 2SO_5NH + NO + H_2O.$

3. a) $2SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown ONO\end{matrix} + H_2O = 2SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + NO + NO_2.$

b) $2SO_5NH + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2SO_5NH_2.$

c) $SO_5NH_2 = NO + H_2SO_4.$

4. $2NO + O_2 = N_2O_4.$

Die Rkk. 1, 2. a) u. 2. b) zeigen die B. der Sulfonitronsäure und dann die der Nitrosylschwefelsäure. Die Rkk. 2. a) und 2. b) gehen parallel neben einander her, je nachdem freier O oder NO_2 in der Gasmischung an einem bestimmten Orte vorwiegen. Ebenso verlaufen 3. a) und 3. b) nebeneinander: 3. a) da, wo W. vorwiegt; 3. b) da, wo weniger W. und mehr SO_2 vorhanden sind. 3. b) geht dann in 3. c) über, soweit nicht die Rk. im Sinne von 2. a) und 2. b) eingetreten ist; die letztere kann in der Kammer als vorwiegend angesehen werden, da eben O und NO_2 überall mit vorhanden sind. — Sämtliche unter 3. zusammengefaßten Rkk. sind also solche, bei denen H_2SO_4 entsteht.

In Bruttoformeln ausgedrückt, verläuft der Prozeß nach:

1. $SO_2 + NO_2 + H_2O = SO_5NH_2$.
2. $2SO_5NH_2 + O = H_2O + 2SO_5NH$.
3. a) $2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2$.
   b) $2SO_5NH + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2SO_5NH_2$.
   c) $SO_5NH_2 = NO + H_2SO_4$.
4. $2NO + O_2 = N_2O_4$.

NEUMANN (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1702; *C.-B.* **1906**, 2, 1884) greift auf die nicht modifizierte LUNGE'sche Kammertheorie zurück. Vgl. LUNGE's Gleichungen 1. und 2. unter 2. a) auf S. 496. — Der Prozeß, welcher der LUNGE'schen Gleichung 2. (S. 496) entspricht (sekundäre Oxydation von SO_2 durch NO im Anfang der Kammer und Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure unter Mithilfe von SO_2) ist um 50 % wirksamer als derjenige, welcher nach LUNGE's Gleichung 1. (S. 496) verläuft (aus 2 Mol. $NO = 3H_2SO_4$ gegen $2H_2SO_4$ bei 1.); vornehmlich seinem Auftreten im Anfang der Kammer soll die intensivere H_2SO_4-Bildung zu verdanken sein.

Der hier nur sekundäre Prozeß ist nach LUNGE der im Glover allein herrschende. Im Glover wird nur ein geringer Teil der NO-Moleküle oben in Nitrosylschwefelsäure verwandelt, unten frei gemacht (nach den beiden Gleichungen 2; S. 496), mit den Röstgasen nach oben getragen und wieder in Nitrosylschwefelsäure verwandelt; der größte Teil entweicht mit den Röstgasen und dem Wasserdampf in die Kammer, zunächst wohl, weil die Zeit zur Oxydation bzw. Aneinanderreihung der SO_2-, O-, NO-, H_2O-Moleküle zu kurz bemessen ist. Zur Hebung der Gloverwirksamkeit müßte also die Gasgeschwindigkeit in demselben verzögert werden.

In den Kammern ist und bleibt der N des N_2O_3 dreiwertig. Bevor es aber im Glover zur B. der Nitrosylschwefelsäure aus NO (nach 2; S. 496) kommt, muß notwendigerweise die Oxydation des zweiwertigen N (in NO) zum dreiwertigen (der Nitrosylschwefelsäure), d. h. die intermediäre B. von N_2O_3 aus NO, vorausgegangen sein. Ebenso muß die Denitrierung der Nitrosylschwefelsäure bis auf NO die intermediäre Abspaltung von N_2O_3 und dessen Reduktion zu NO voraussetzen. Die Oxydationen von NO zu höheren Oxyden sind aber exothermische Prozesse ($2NO + O = N_2O_3 \ldots + 20.1$ Kal.). Ebenso müssen alle Reduktionsvorgänge der höheren Oxyde zu NO endothermische Rkk. sein. Die Gloverreaktionen sind also nicht einfache Kondensations- und Auflösungsprozesse, sondern wohlcharakterisierte Oxydations- und Reduktionsprozesse, die sich mit Berücksichtigung der jeweiligen thermischen Effekte in folgende Zwischenreaktionen auflösen lassen:

$$\alpha)\ 2NO + O = N_2O_3 + n \text{ Kal.}$$
$$\beta)\ 2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_2(OH)ONO + 2x \text{ Kal.}$$

$$2.\,a)\ 2SO_2 + 2NO + O_3 + H_2O = 2SO_2(OH)ONO + 2x + n \text{ Kal.}$$
$$\gamma)\ 2SO_2(OH)ONO + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3 + 2y \text{ Kal.}$$
$$\delta)\ N_2O_3 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO + (x + y - n) \text{ Kal.}$$

$$2.\,b)\ 2SO_2(OH)ONO + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO + (x - 3y - n) \text{ Kal.}$$

$$2.\,a) + 2.\,b)\ 3SO_2 + 2NO + O_3 + 3H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO + 3(x + y) \text{ Kal.}$$
($x + y = 54$ Kal. = Bildungswärme der H_2SO_4 aus SO_2, O und H_2O).

Die Zone, in der sich durch Kühlung eine Oxydation von NO zu N_2O_3 bzw. zu $SO_2(OH)ONO$ nach 2. a) erzielen läßt, ist also mit Recht als *Oxydationszone* zu bezeichnen, während die untere Zone der Denitrierung nach 2. b) als *Reduktionszone* fungiert.

Um nach dieser modifizierten Glovertheorie die Reaktionsfähigkeit des Glovers und damit seine Wirksamkeit als Schwefelsäurebildner zu heben, muß (was noch wichtiger als Verzögerung der Gasgeschwindigkeit erscheint) durch stärkere oder künstliche Kühlung der (oberen) Oxydationszone möglichst viel Reaktionswärme aus α) und β) hinweggenommen, und so möglichst vielen NO-Molekülen Gelegenheit gegeben werden, Nitrosylschwefelsäure zu bilden und als Nitrose nach unten zu fließen.

Aus LUNGE's wie auch aus RASCHIG's Theorie geht also hervor, daß der Gloverprozeß in lokal getrennten Phasen, der Oxydationsphase in der kalten und der Reduktionsphase in der heißen Zone, verlaufen muß, die mit nach oben und unten sich abschwächenden Intensitäten allmählich ineinander übergehen. Dieser Prozeß wird bei gewissen mittleren Tempp. von etwa 50 bis 90° als ein sekundärer, langsam verlaufender, sich auch in der dem Glover folgenden Kammer (bzw. an den um 40 bis 50° kälteren Wänden) abzuspielen vermögen. — Eine direkte Identifizierung von Glover- und Kammerprozeß ist nicht statthaft; denn: Die Glovergase sind am Anfange der ersten Kammer schon erheblich weniger konzentriert als im Glover und werden fortschreitend immer ärmer an SO_2 und O bei im Verhältnis von O : SO_2 stets steigendem Gehalte an O. Um aber bei der im Verhältnis O : SO_2 sich stetig steigernden und der Reduktion von N_2O_3 zu NO im Sinne der Gleichung δ) entgegenwirkenden O-Menge diese Rk. dennoch ermöglichen zu können, genügt nicht dieselbe hohe Temp. der Reduktionszone, sondern die Temp. bedarf einer dauernden

Steigerung. Da diese Möglichkeit in den Kammern nicht gegeben ist, wird sofort die bequemer verlaufende und keiner Wärmezuführung bedürfende Hydrolysierung der Nitrosylschwefelsäure Platz greifen, nach den Gleichungen 1. (S. 496) von Lunge. Der vermutlich geringe Ueberschuß von NO (über das Verhältnis $NO + NO_2 = N_2O_3$) in der ersten Kammer dürfte von im Glover und in der Gasleitung nicht oxydiertem NO herrühren und sucht an den Kammerwänden Gelegenheit zur Oxydation. Wollte man in der Kammer H_2SO_4-Bildung nach der Glovergleichung ermöglichen, so müßten die hier an SO_2 und O ärmeren Gase höhere Reduktionstemp. als die geringste im Glover (z. B. 150 bis 160°) vorfinden; darauf müßte Gelegenheit zur kräftigen Kühlung gegeben sein, und die darauf folgende Reduktionszone müßte etwa 180° warm sein, und in diesem Sinne weiter mit dauernd steigenden Tempp. der Reduktionszonen. Um dies zu ermöglichen, schlägt Neumann vor, die Lunge'sche Idee des Kammerersatzes durch Reaktionstürme (vgl. S. 494) zu kombinieren mit der Idee der weiteren Erzwingung der Schwefelsäurebildung nach den Gloverreaktionen 2.a) und 2.b). Ueber das Wesen dieses Verfahrens in der Praxis vgl. *D. R.-P.* 169729 (1902); *C.-B.* **1906**, 1, 1637; auch oben, S. 863. Neumann. — Richtigstellung einiger von Neumann aufgestellten Bemerkungen vgl. Lunge (*Z. angew. Chem.* 19, (1906) 1951).

Bei Studien über die Verhältnisse in der Mittelkammer eines Systems aus drei Kammern (in der Weise, daß an zahlreichen Stellen ein und desselben Längsschnittes im Innern der Kammer unter verschiedensten Betriebsbedingungen die dort gebildete Säure in durch Bleidächer vor herabfallenden Tropfen geschützten Glasgefäßen aufgefangen wird) machte Littmann (*Z. angew. Chem.* 19, (1906) 1177; *C.-B.* **1906**, 2, 1143) folgende Beobachtungen über die Vorgänge in der Kammer: Das mit niedrigen Stickoxyden geschwängerte Eintrittsgas erleidet bei mäßigem Betriebe bald nach Betreten des Kammerraumes, schon innerhalb des sog. Eintrittszustandes, eine Entmischung insofern, als die aus den ersten Oxydationsprodd. freigewordenen, auch spezifisch leichteren, nitrosen Gase in die Höhe steigen, während außer den Nebeln der größte Teil der schwefligen Gase nach unten strebt. Oben entsteht infolgedessen Nitrosylschwefelsäure, die in den Nebeln nach unten sinkt und zum Teil erst in der Bodensäure hydrolytisch zersetzt wird. Der Bodensäure fällt also dadurch eine wichtige Rolle zu, daß die aus ihr entweichenden nitrosen Gase wieder den Weg von unten nach oben nehmen müssen. — Bei forciertem Betriebe bestehen diese Uebelstände in geringerem Maße; auch hier werden durch übermäßige B. von Nitrosylschwefelsäure der Kammernitrose Gase entzogen, die infolge ihrer verspäteten Wrkg. und zu weit gehenden Oxydation die Gay-Lussac's teilweise unabsorbiert verließen. — Bei verteilter Gaszuführung ist die ganze Kammeratmosphäre gleichmäßig nitros, so daß die Kammern gleichmäßig ausgenutzt werden und die Säure sehr rasch gebildet wird; die B. von Nitrosylschwefelsäure wird überall gestört, und die Bodensäure spielt nur eine nebensächliche Rolle. Das Austrittsgas ist vor dem Kamin farblos und wird in den Gay-Lussacs vollkommen absorbiert, im Gegensatz zum mäßigen und forcierten Betriebe, wo das Austrittsgas gelb gefärbt war. — Bezüglich der Gaszuführung ist Littmann der Ansicht, daß nur eine Zuleitung von oben zweckentsprechend sein kann (entgegen der Ansicht von Lunge u. Naef, nach denen es gleichgültig ist, an welcher Stelle die Verbindungsröhren angebracht werden).

Daraus ergeben sich folgende theoretische Schlüsse: Die Nitrosylschwefelsäure ist nicht, wie bisher angenommen, das hauptsächlichste Zwischenprod. in allen Stadien des Schwefelsäurebildungsprozesses, sondern ein unvermeidliches Uebel. Als Zwischenprod. fungiert vielmehr die Stickoxyddisulfosäure bzw. Nitrosisulfosäure; deren B. ist jedoch nicht (wie Raschig annimmt) durch Oxydation von SO_2 mittels HNO_2 zu erklären, sondern dadurch, daß das gasförmige NO als Sauerstoffüberträger wirkt: $NO + SO_2 + O + H_2O = NO\langle{}^{OH}_{HSO_3}$; dieses Kondensationsprod. spaltet sich mit W. in NO und H_2SO_4. Wirkliche Oxydation von NO, bzw. Bildung von stabileren Schwefelstickstoffsäuren (Nitrosylschwefelsäure) erfolgt nur dort, wo SO_2 nicht mehr vorherrscht, oder bei Wassermangel (Bleikammerkristalle). Littmann.

Entgegen Raschig (*Z. angew. Chem.* 18, (1905) 1281; *C.-B.* **1905**, 2, 932) ist beim *Intensivbetrieb* die Wrkg. der großen Nitrosezirkulation im Kammersystem, die größere Säureproduktion pro 1 cbm Kammerraum, nicht der Temperatursteigerung zuzuschreiben, sondern notwendig, um dem etwa zwölfmal rascheren Durchstreichen der Reaktionsgase als im gewöhnlichen Betriebe Stand zu halten, und nicht zu gestatten, daß die Gase unkatalysiert das System verlassen. Feigensohn (*Chem.-Ztg.* 30, (1906) 851; *C.-B.* **1906**, 2, 1291).

Graphische Darst. des Bleikammerbetriebes vgl. Coleman (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, (1906) 1201; *C.-B.* **1907**, 1, 770).

Zu S. 497, Z. 29 v. o. — Verhalten des Se im Schwefelsäurebetriebe vgl. S. 881.

Reinigung der Schwefelsäure. — Zu S. 499, Z. 18 v. u. — Entfernung von HNO_2 aus konz. H_2SO_4 vgl. auch SILBERRAD u. SMART (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, (1906) 156; *C.-B.* **1906**, 1, 1141).

Zu S. 500, Z. 3 v. u. — Zum Nachweis des Se empfiehlt LITTMANN (*Z. angew. Chem.* 19, (1906) 1039; *C.-B.* **1906**, 2, 980) von Reduktionsmitteln als das beste *Zinnchlorür.* — $FeSO_4$ ist wegen der Rk. mit Stickoxyd ungeeignet. — Empfindlich ist auch folgende Rk.: Man versetzt die verd. SeO_2-haltige H_2SO_4 mit einem KJ-Körnchen und nimmt das ausgeschiedene J mit überschüssigem $Na_2S_2O_3$ auf, wobei das rote Se zunächst fein suspendiert zurückbleibt, aber nach kurzer Zeit in die citronengelbe S-Verb. übergeht. Bei sehr geringen Mengen oder in stark mißfarbigen Säuren konzentriert man das Se vorerst durch Elektrolyse an der Kathode und löst in einem Tropfen HNO_3. LITTMANN.

Zu S. 502, Z. 22 v. o. — Zur Klärung der durch Verunreinigungen, wahrscheinlich organischer Natur, dunkel gefärbten Kontaktschwefelsäure versetzt LIEBIG (*D. P.-P.* 164722, (1904); *C.-B.* **1905**, 2, 1473) dieselbe mit PbO_2 oder BaO_2. Man setzt z. B. PbO_2 unter beständigem Rühren zu der Säure, bis es sich nicht mehr löst, bzw. bis es braun zu Boden fällt. Da sich die Säure hierbei erwärmt, kann bei der Behandlung von rauchender Säure der Zusatz von PbO_2 nur allmählich erfolgen. Darauf wird durch ein Sandfilter filtriert. Das wasserhelle (bei rauchenden Säuren gelbliche) Filtrat ist frei von Verunreinigungen, insbesondere von SO_2 und (bis auf Spuren) von Fe. Allmählich färbt es sich nach. LIEBIG.

Konzentration. — Zu S. 503, Z. 4 v. o. — Apparatur zu Konzentration vgl. auch KRELL (*D. R.-P.* 166557, (1904); *C.-B.* **1906**, 1, 418); HARTMANN u. BENKER (*Z. angew. Chem.* 19, (1906) 564; *C.-B.* **1906**, 1, 1804); EVERS (*D. R.-P.* 176369, (1904); *C.-B.* **1906**, 2, 1668); GROSSE-LEEGE (*D. R. P.* 176370, (1905); *C.-B.* **1906**, 2, 1668).

Physikalische Eigenschaften der konz. H_2SO_4. — Zu S. 503, Z. 28 v. u. — Konz. H_2SO_4 läßt sich im Vakuum des Kathodenlichtes leicht bis zu 99.88 % von W. befreien; doch muß man für gute Kühlung der Vorlage und Schutz der Luftpumpe durch Zwischenschalten von Kalk sorgen. STÖCKER u. KRAFFT (*Ber.* 39, (1906) 2197; *C.-B.* **1906**, 2, 426).

100 %ige H_2SO_4 kann nur synthetisch durch Mischen von SO_3 mit am besten 98 %iger Säure dargestellt werden. Sie ist nicht einheitlich, sondern besteht aus H_2SO_4, SO_3 und H_2O oder dem Dihydrat mit Dissoziationsprodukten. Die Dissoziation wird zwischen 95 bis 98 % beträchtlich. Oberhalb 98 % kann freies W. nicht vorhanden sein, weil dann SO_3 löslich ist. Unterhalb 98 % ist SO_3 swl., weil dann polymere Umwandlung in Ggw. von W. eintritt. Gegen eine Umwandlung bei 100 % spricht der glatte Verlauf der Kurven physikalischer Eigenschaften. Wahrscheinlich treten bei solchen hochprozentigen Säuren mannigfache langsam verlaufende Umwandlungen bei Temperaturänderungen auf. — Eine hocherhitzte Säure entwickelt beim Verdünnen mit W. mehr Wärme, als eine nicht erhitzte. — Gewöhnliche konz. Säure kann Hysteresis der Zus. zeigen. — Die bei 98 %iger Säure eintretende Dissoziation hindert die Konz. durch Eindampfen. Die durch Auskristallisieren erhaltene Säure hat $D._4^{15} = 1.837$, kleinste elektr. Leitfähigkeit und greift die Metalle weniger an; sie scheint identisch mit Säure von 99.6 %, die im Dichteminimum liegt. DOMKE u. BEIN (*Z. anorg. Chem.* 43, (1904) 125; *C.-B.* **1905**, 1, 582).

Zu S. 503, Z. 16 v. u. — Frisch destillierte H_2SO_4, die während des Siedens gegen Luftfeuchtigkeit geschützt wird, wird von BECKMANN (*Z. physik. Chem.* 53, (1905) 129; *C.-B.* **1905**, 2, 1076) zur Bestimmung von Molekulargewichten verwendet. Die molekulare Siedepunktserhöhung beträgt 53.3°. BECKMANN.

Zu S. 504, Z. 18 v. o. — Chemische Kinetik in konz. H_2SO_4 (Zerfall der Oxalsäure) vgl. BREDIG u. LICHTY (*Z. Elektrochem.* 12, (1906) 459).

Zu S. 504, Z. 23 v. u. — Ueber Mischungswärme der H_2SO_4 vgl. auch BOSE (*Physikal. Z.* 6, (1905) 548; *C.-B.* **1905**, 2, 948).

Hydrate in wässriger Lösung; höhere Hydrate. — Zu S. 514, Z. 10 v. o. — Bei Prüfung der von DOMKE u. BEIN gefundenen Zahlen (vgl. oben) nach MENDELEJEFF hinsichtlich der B. von Hydraten sollte sich die ursprüngliche Dichtekurve in fünf getrennte Parabeln zerlegen lassen, was aber nicht der Fall ist. Auch andere Funktionen, wie

$\frac{ds}{dt}$, $p\frac{dt}{ds}$ usw., sind durch singuläre Punkte für die Hydratstellen ausgezeichnet. Solche liegen zwischen 3 bis 7 %, sind aber wohl auf Dissoziationsänderungen zurückzuführen. Das Maximum der D. hat wohl nichts mit der Hydratbildung zu tun. Auffällig ist aber das Zusammenfallen vieler Punkte mit dem Di-, Tri- und vielleicht dem Hexahydrat. — Bei Bestimmungen der Gefrierpunkte sind starke Unterkühlungen beobachtet worden. Das Gefrierpunktsmaximum des Dihydrates von 8.53° fällt auf 84.5 %. — Die Kurve der Dampfspannungen bzw. der Siedepunkte läßt ausgezeichnete Punkte nicht sicher erkennen. — Ein Maximum der inneren Reibung fällt mit dem Dihydratpunkte zusammen. — Das Monohydrat zeigt ein ausgeprägtes Maximum des Widerstandes. — Im allgemeinen scheint das Vorhandensein von Hydraten in wss. Lsg. wohl begründet. Vgl. Original. Domke u. Bein (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1904) 125; *C.-B.* **1905**, 1, 582). — Vgl. auch Jones u. Bassett (*Am. Chem. J.* **33**, (1905) 534; *C.-B.* **1905**, 2, 194).

Physikalische Eigenschaften der wässrigen H_2SO_4. — Spezifisches Gewicht. — Zu S. 514 ff. — Das Maximum der Dichte bei 15° liegt bei 97.25 % ($D._4^{15}$ = 1.8415); das Maximum der Kontraktion bei ca. 67 % mit 0.06249. Bei 5 % beträgt die Kontraktion 10.1, bei 25 % 40.5, bei 50 % 58.0, bei 66 bis 69 % 62.5, bei 90 % 40.8, bei 99 % 5.6 ccm für 1 kg. Domke u. Bein (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1904) 125; *C.-B.* **1905**, 1, 582). — Daselbst s. auch Tabellen über Dichte und Ausdehnung der H_2SO_4 in wäßriger Lsg.; Vergleich der Dichtebestimmungen von Domke u. Bein mit den Beobachtungen anderer Forscher; Genauigkeit und Rechnungsgrundlagen der Tafeln der Originalarbeit; ferner Untersuchung von Handelssäuren auf Dichte, %-Gehalt und Verunreinigung. — Vgl. oben. — Vgl. Tabelle von Ferguson (*J. Soc. Chem. Ind.* **24**, (1905) 781).

Zu S. 522. — Einfluß fremder Gase auf das spez. Gew. vgl. Kolb (*J. B.* **1873**, 207).

Kontraktion. — Zu S. 523, unter 3. — Vgl. Domke u. Bein, oben.

Oberflächenspannung. — Zu S. 524, Z. 11 v. o. — Ueber Schichtenbildung und eine elektrolytische Methode, zwei übereinanderliegende H_2SO_4-Lsgg. zum Zirkulieren zu bringen, vgl. Christiansen (*Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1905**, 307; *C.-B.* **1905**, 2, 1617).

Die *Absorptionskoeffizienten* von H, N, O, CH_4 und CO für konz. H_2SO_4 sind nahezu die gleichen wie für W.; nur H wird von H_2SO_4 halb so stark absorbiert wie von W. — In verd. H_2SO_4 zeigen die Kurven der Absorptionskoeffizienten sämtlicher Gase Minima bei ca. 50 % H_2SO_4 (wo die Oberflächenspannung ein Maximum erreicht). Die Gase sind also in verd. H_2SO_4 weniger lösl. als in W. oder konz. H_2SO_4. Ueber daraus abgeleite Regeln der Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenspannung vgl. Original. Christow (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 622; *C.-B.* **1906**, 2, 198).

Brechungsindex. — Zu S. 524, Z. 19 v. u. — Vgl. auch Veley u. Manley (*Proc. Roy. Soc.* **79**, (1905), Serie A, 469; *C.-B.* **1905**, 2, 1151).

Elektrisches Leitvermögen. — Zu S. 528, Z. 1 v. u. — In sehr verdd. Lsgg. nimmt das Leitvermögen mit steigender Verdünnung stark ab:

m =	0	2.877×10^{-5}	6.100×10^{-5}	1.416×10^{-4}	2.835×10^{-4}	6.144×10^{-4}
K_{18° =	1.005×10^{-6}	1.075×10^{-5}	2.324×10^{-5}	5.445×10^{-5}	1.077×10^{-4}	2.277×10^{-4}
$\frac{K}{m}$ (korr.). =	—	338.6	364.5	377.5	376.4	370.8

Untersuchungen über das Leitvermögen von verd. H_2SO_4 in reinem W. und in Lsgg von Verunreinigungen (CO_2 und KCl) vgl. Whetham (*Proc. Roy. Soc.* **76**, (1905) Serie A, 577; *Z. physikal. Chem.* **55**, (1906) 200; *C.-B.* **1906**, 1, 315). — Vgl. auch Felipe (*Physikal. Z.* **6**, (1905) 422 nach *C.-B.* **1905**, 2, 438).

Chemisches Verhalten der wässrigen H_2SO_4. — Zu S. 535, Z. 15 v. u. — Durch eine Veränderung der Kathodenoberfläche, die durch einen von der Anode zugeführten Stoff hervorgerufen wird, erniedrigt sich das Kathodenpotential bei der Elektrolyse verdünnter H_2SO_4 häufig spontan und sprunghaft bis um ca. 0.5 Volt. Diese Depressionswerte des Kathodenpotentials haben ihre Ursache in einer chemischen Veränderung der Kathodenoberfläche, welche für gewöhnlich durch den Kathodenvorgang hintangehalten wird, oder, wenn sie aus irgend einem Grunde eingetreten ist, rapid wieder aufgehoben wird. Bei manchem Metall hat Pt auf diese chemische Veränderung der Kathodenoberfläche einen starken katalytischen Einfluß, so daß letzterer schon bei den minimalsten Mengen von Pt unter Umständen über den Kathodenvorgang siegen kann. Dafür sprechen folgende

Tatsachen: An einer rauhen Pb-Kathode bleibt bei Zusatz von Pt, der an der Grenze der Wirksamkeit liegt, die erwartete Depression längere Zeit aus; sie tritt abrupt ein, sobald der Strom einen Moment geöffnet wird. Taucht man eine Cd- oder Pb-Kathode zehn Minuten lang in schwach Pb-haltige, verd. H_2SO_4, so bedeckt sie sich mit Bläschen von H und zeigt nach dem Reinigen den Depressionswert. — Bei allen Bestimmungen der Polarisation und dergl. schließt also die Benutzung von Pt-Anoden (namentlich bei starker anodischer Stromdichte und kleinen Kathoden) eine große Gefahr in sich. Tafel u. Emmert (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 349; *C.-B.* **1905**, 2, 425),

Zu S. 536, Z. 2 v. u. — H_2SO_4 löst sich in sirupförmiger H_3PO_4 bei gewöhnlicher Temp.; das Gemisch liefert bei 350° etwas SO_2. Raikow (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 900; *C.-B.* **1905**, 2, 970).

Zu S. 537, Z. 11 v. u. — Läßt man ein Stückchen metallisches Na in Schwefelsäuremonohydrat (D. = 1.845), das sich in einer kleinen Porzellanschale befindet, fallen, so erfolgt unter äußerst heftiger (!) Rk. Reduktion, und als Hauptprod. hinterbleibt ein gelbes Natriumsulfid. Phipson (*Chem. N.* **93**, (1906) 119; *C-B.* **1906**, 1, 1396).

Zu S. 538, Z. 33 v. u. — Auf Grund theoretischer Erwägungen, die von der Wrkg. der H_2SO_4 auf Kohle ausgehen, und anderen, die an die elektrolytische Spannungsreihe anknüpfen, aber auch auf Grund von Versuchen hält Sluiter (*Chemisch Weekblad* **3**, (1906) 63; *C.-B.* **1906**, 1, 903) zur Erklärung der Einw. von H_2SO_4 auf Cu die „Reduktionstheorie" für wahrscheinlicher als die „Oxydationstheorie" (vgl. d. Bd. S. 537) und nimmt folgende Rk. an: $Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H$; $2H + H_2SO_4 = SO_2 + 2H_2O$. Vor allem auch die B. von Sulfid findet nur dann eine glaubwürdige Erklärung, wenn man die B. von H annimmt, durch den SO_2 zu H_2S reduziert wird. Die bei der Oxydation für möglich gehaltene Reduktion von SO_2 durch Cu ist jedenfalls ohne Analogie. — Das Vorhandensein von H in den Reaktionsprodd. wird noch wahrscheinlicher gemacht dadurch, daß sich nach dem Erhitzen einer H_2SO_4-Lsg. von Nitrobenzol mit Cu auf 130° Anilin nachweisen läßt, nach: $3Cu + 3H_2SO_4 = 3CuSO_4 + 6H$; $6H + C_6H_5NO_2 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$, während Nitrobenzol, das noch leichter reduzierbar ist als H_2SO_4, durch 96%ige H_2SO_4 auch bei 200° nicht verändert, ebensowenig durch SO_2 reduziert wird, noch von W. und Cu bei 100° angegriffen wird. — Verwendet man H_2SO_4 mit 12% SO_3, so tritt schon bei 140° SO_2-Entw. ein, und im Reaktionsprod. war kein Anilin mehr nachweisbar. Dafür fehlt noch eine bündige Erklärung. Sluiter.

Zu S. 539, Z. 6 v. u. — Abnutzung des Pt durch H_2SO_4 vgl. auch Quennessen (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1341; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 619; *C.-B.* **1906**, 2, 220 und 1041); Delépine (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1013; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 8; *C.-B.* **1906**, 1, 328); — Einw. von H_2SO_4 in der Hitze auf Platin- und Iridiumsalze in Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$ vgl. Delépine (*Compt. rend.* **142**, (1906) 631; *C.-B.* **1906**, 1, 1324). Vgl. bei Pt und Ir.

Zu S. 540, Z. 8 v. o. — Löslichkeit von NO und Luft in H_2SO_4 vgl. Tower (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 382; *C.-B.* **1906**, 2, 1883).

Zu S. 540, Z. 16 v. o. — Die Dampfdruckkurve von Gemengen von HNO_3 ($D.^{15} = 1.40$) mit 100%iger H_2SO_4 bei 25° weist ein scharfes Maximum auf, das bei einem Gehalt von 60% H_2SO_4 liegt. Der N-Gehalt der HNO_3-Dämpfe wird durch Zusätze von H_2SO_4 stark erhöht und erreicht bei einem Gehalt von 5% H_2SO_4 den Betrag für Dämpfe reiner HNO_3 (22.23% N). In Gemengen mit großem Gehalt von H_2SO_4 (über 80%) steigt der N-Gehalt der Dämpfe höher, als der Formel HNO_3 entspricht, was auf teilweise Dehydratation der HNO_3 und B. von N_2O_5 zurückgeführt wird. Zur Nitrierung in der Praxis sind HNO_3-H_2SO_4-Gemische, deren Dampfdruck bei Wasserzusatz erheblich sinkt, nicht anwendbar. Bei einer Zus. des Gemisches von ca. 13% HNO_3, 18% H_2SO_4, 7% W. erhöht Wasserzusatz den Dampfdruck, da er die dehydratisierende Wrkg. der H_2SO_4, die hier schon zur B. von N_2O_5 führt, aufhebt. Solche und ähnliche Gemische sind zur Nitrierung geeignet. — Die Dichtenkurve der obigen Gemische bei 25° zeigt ein schwaches Maximum ($D.^{25} = 1.8615$) bei einem Gehalt von 90% H_2SO_4; die Leitfähigkeitskurve hat sowohl ein Maximum (90% H_2SO_4) als auch ein Minimum (75% H_2SO_4). Ssaposhnikon (*J. russ. phys. Ges.* **37**, (1905) 374; *Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 225; *C.-B.* **1905**, 2, 381 und 1152). — Ueber Untersuchung von Mischsäuren aus H_2SO_4 und HNO_3 vgl. auch Lunge u. Berl (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1681; *C.-B.* **1905**, 2, 1611).

Zu S. 540, Z. 2 v. u. — Bei den Versuchen, Additionsprodd. der wasserfreien H_2SO_4 mit Ae., A. und Aceton darzustellen (analog wie bei HNO_3) wurden keine kristallisierten Verbb., sondern nur sirupöse Fll. erhalten. Mc Intosh (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1013; *C.-B.* **1905**, 2, 960). — Addition durch lebendes Protoplasma: Barratt (*Z.*

f. allgem. Physiol. 5, (1905) 10; *C.-B.* **1905**, 2, 1803). — Verbindung der Wolle mit H_2SO_4 vgl. VORLÄNDER u. PEROLD (*Ann.* **345**, (1906) 288; *C.-B.* **1906**, 1, 1535).

Sulfate. Bildung. — Zu S. 542, Z. 1 v. u. — Hier einschieben: 5a. *Durch Röstung sulfidischer Erze.* — Vgl. S. 440 (*β*, 2) und S. 410 (c). — Zur Bildung der Sulfate durch Röstung sulfidischer Erze sind nach VONDRÁČEK (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **54**, (1906) 437; *C.-B.* **1906**, 2, 1089) notwendig: 1. überschüssige Luft; 2. Anwesenheit von Kontaktsubstanzen und gleichzeitig günstige Temp. für den Kontaktprozeß; 3. die Anwesenheit von Metalloxyden, sowie günstige Temp. für die Sulfatsynthese. Diese drei Bedingungen sollen in der Richtung der Gasbewegung hintereinanderfolgen. Die beim Rösten sich bildenden Gase müssen während einer gewissen Zeit mit dem schon gerösteten, katalysierend wirkenden Material in Berührung stehen. Die Temp. darf eine gewisse Grenze nicht überschreiten. In gewissen Fällen, wo es sich um sehr beständige Sulfide handelt, können die zweite und dritte Phase in eine zusammenfallen: das entstehende SO_3 wird sofort durch die Kontaktsubstanz absorbiert. Alles, was gegen eine schnelle Temperatursteigerung wirkt, fördert die Entstehung der Sulfate. In erster Reihe ist es das Ganggestein, dessen Wärmekapazität eine beträchtliche Wärmemenge absorbiert, ferner ist es das hygroskopische und das Hydratwasser. Auch Karbonate gebrauchen zu ihrer Zers. eine gewisse Wärmemenge. Luftfeuchtigkeit begünstigt die Sulfatisierung. — Will man die B. von mehr Sulfat verhüten, so muß man einen Ueberschuß an Luft vermeiden. — Genaue Angabe der Arbeitsweise für ein künstliches Gemisch von Chalkopyrit, Argentit und Quarz inbezug auf Sulfatisation und Verarbeitung der Laugen vgl. Original. VONDRÁČEK. — Herstellung von eisenfreien Metallsulfaten aus Metallsulfiden: MEURER (*D. R.-P.* 166959 (1904); *C.-B.* **1906**, 1, 882).

Verhalten der wässrigen Lösung. — Zu S. 544, Z. 15 v. u. — Die Lsg. eines Alkalisulfates ist schwächer dissoziiert als eine gleich konz. H_2SO_4-Lsg. Löst man in wss. H_2SO_4 z. B. Na_2SO_4 auf, so nimmt die Leitfähigkeit nicht, wie man erwarten sollte, infolge der Vermehrung der Ionenzahl, zu, sondern sie nimmt ab: offenbar verschwinden H-Ionen unter B. komplexer Anionen HSO_4'. — Leitfähigkeitskurven für die Sulfate von Na, Mg, Zn, Cu und NH_4 vgl. Original. Diese Salze verhalten sich sämtlich gleichartig. In sehr verdd. Schwefelsäuren ($< 2\%$) wächst die Leitfähigkeit durch den Zusatz des Sulfates. In der 3%igen H_2SO_4 wird das Leitvermögen durch Zusatz des Sulfates nicht verändert; daraus folgt, daß in dieser so viel H-Ionen verschwinden, wie Metallionen hinzukommen. HOLLARD (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 1240; *C.-B.* **1906**, 1, 526).

Chemisches Verhalten. — Zu S. 548, Z. 14 v. u. — *Reduktion von Sulfaten mit Mg-Pulver:* Bringt man in ein Reagensrohr 0.2 bis 0.3 g eines getrockneten Gemisches von einem Mol. eines Sulfates mit einem Atom Magnesiumpulver, vertreibt die Luft durch einen Strom eines indifferenten Gases (N) und erhitzt vorsichtig bis zur Rk. (die unter Lichtentw. erfolgt), so entstehen aus Alkalisulfaten: Polysulfide, Thiosulfate und nur S, auch dann, wenn die Reduktion bei Luftzutritt stattgefunden hatte; bei Sulfaten der Erdalkalien, von Mg, Zn, Al und Ni sind SO_2, S, MgO und $H_2S_2O_3$ nachzuweisen; bei $CuSO_4$: niedere Oxydationsstufen des Cu, metallisches Cu, Sulfid, Thiosulfat, S und SO_2; bei den Sulfaten von Mn und Fe: höhere Oxydationsstufen des Mn und Fe, SO_2, Sulfid, Thiosulfat und S. — Eine Einw. des Mg auf Alkali- und Erdalkalisulfate, auf $CuSO_4$, $NiSO_4$ und $FeSO_4$ findet auch schon beim Zusammenreiben unter Knistern und Funkenbildung statt. — Ein größeres Verhältnis von Mg zum Sulfat, als oben angegeben ist, ändert die Rk. nur in bezug auf ihre Heftigkeit. — Die Reduktion der Sulfate führt also nicht so glatt zum Sulfid, wie vielfach angenommen wird. Ein prinzipieller Unterschied besteht in dem Verhalten der Alkalisulfate, mit denen kein SO_2 gebildet wird, zu dem der übrigen Metallsulfate, die bei Einw. von Mg ausnahmslos SO_2 entwickeln. — Entsprechend verhalten sich die Sulfite beim Erhitzen: aus Alkalisulfiten entstehen Sulfid und Sulfat, aus anderen z. B. $ZnSO_3$, entstehen SO_2, ZnO, ZnS, $ZnSO_4$; vgl.

bei Sulfiten, d. Bd. S. 462, und bei $ZnSO_3$, Bd. IV, 1, S. 35. — Anwesendes Mg reduziert das gebildete SO_2 unter B. von MgO, MgS und S; der S verwandelt vorübergehend entstandenes Sulfit in Thiosulfat. Die B. des Thiosulfates erfolgt also durch Wechselwirkung von MgO, S und SO_2 und nicht durch Oxydation von Sulfid; dies wird auch dadurch bewiesen, daß beim Ueberleiten von SO_2 über ein erhitztes Gemisch von MgO und S ein Endprod. $H_2S_2O_3$ nachweisbar ist. Aus dem Zerfall der Alkalithiosulfate beim Erhitzen in Polysulfide und Sulfate (vgl. d. Bd. S. 577) erklärt sich das Auftreten von Polysulfiden bei Reduktion der Alkalisulfate. — Von Einfluß bei der Reduktion sind auch spezielle Eigenschaften der Metallsulfate: so gehen $FeSO_4$ und $MnSO_4$ auf Kosten des O der H_2SO_4 aus der Oxydul- in die Oxydform über; ferner die Temp.: $NiSO_4$ gibt beim Zusammenreihen mit Mg glatt NiS und MgO, beim Erhitzen jedoch NiS, SO_2, S usw. — Vermutlich werden bei den Sulfatreduktionen intermediär Sulfite gebildet, auf deren Zersetzlichkeit die SO_2-Entw. zurückzuführen ist. Brückner (*Monatsh. Chem.* **26**, (1905) 675; *C.-B.* **1905**, 2, 383).

Zu S. 548, Z. 7 v. u. — *Einw. von Schwefel auf Sulfate*: Verreibt man S, der von SO_2 und Feuchtigkeit befreit und im Exsikkator aufbewahrt ist, (wegen der teilweisen Verflüchtigung vor der Rk. in mehr als zureichender Menge angewandt) mit entwässertem Sulfat und erhitzt das Gemisch entweder im Porzellantiegel mit und ohne Luftabschluß, oder (wenn die Rk. bei der Siedetemp. des S noch nicht vor sich geht) im schwer schmelzbaren Glasrohr, oder (zwecks stärkerer Erhitzung bei Alkali und Erdalkalisulfaten) im Porzellanrohr, oder auch an der Luft oder in einem Strome von gereinigtem N, so bildet der S die Sulfate bei entsprechenden Tempp. in größerem oder geringerem Maße um, und zwar so, daß stets Sulfid gebildet wird. Auf Grund des Umstandes, daß bei den *Alkalisulfaten* Sulfid, Polysulfid und Thiosulfat auftreten, kann die Rk. in folgender Weise verlaufen (wo A ein Atom eines Alkalimetalls, A_2 ein Atom eines Erdalkalimetalls bedeutet): 1) $2A_2SO_4 + S = 2A_2SO_3 + SO_2$; 2) $4A_2SO_3 = A_2S + 3A_2SO_4$; 3) $A_2SO_3 + S = A_2S_2O_3$; 4) $4A_2S_2O_3 = A_2S_5 + 3A_2SO_4$. — 5) $2A_2O + 3S = 2A_2S + SO_2$; 6) $A_2O + SO_2 = A_2SO_3$; 7) $4A_2SO_3 = A_2S + 3A_2SO_4$; 8) $A_2SO_3 + S = A_2S_2O_3$; 9) $4A_2S_2O_3 = A_2S_5 + 3A_2SO_4$. Die Wechselwirkung von einem Alkalimetalloxyd mit S führt zu ähnlichen Prodd., nur fehlt SO_2; daher ist auch die Annahme zulässig, daß bei der Rk. im Sulfat zwei Komponenten präexistent sind: das Metalloxyd einerseits und SO_3 anderseits. — Die *Erdalkalisulfate* reagieren ähnlich, aber schwieriger als die Alkalisulfate; auch CaO wird von S bei heller Rotglut zu Sulfid, Polysulfid und Sulfat umgebildet. Es gelten hier also dieselben Gleichungen wie oben, für alle Fälle Gleichung 1), dann kann aber die Rk mit S sich hier zuerst auf das SO_3 und erst nachher auf das freigewordene Oxyd nach 5) usw. erstrecken. — Bei den *Schwermetallsulfaten*, deren Basenoxyden ein hoher alkal. Wert abgeht, kann SO_2 nicht zurückgehalten werden, und das Metall hinterbleibt nur als Sulfid, nach: $2MeSO_4 + 4S = 2MeS + 4SO_2$. — Wirkt aber das aus Sulfat (neben SO_3) gebildete Oxyd weiter auf das Sulfid ein, so entsteht das Metall (Sulfate von Bi, Pb, Sb). — Der Ueberführung in Sulfide widerstehen die Sulfate um so mehr, je unbeständiger ihre Sulfide gegenüber W. sind. Hingegen bilden sich die wasserbeständigen Sulfide aus folgenden Sulfaten sehr leicht: $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $CdSO_4$, $HgSO_4$, Ag_2SO_4, $PbSO_4$, Tl_2SO_4, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $Sb_2(SO_4)_3$, $Bi_2(SO_4)_3$. — Man kann die Wechselwirkung dieser Sulfate mit S einerseits zur Darst. von SO_2, anderseits zur Darst. der betreffenden Metallsulfide benutzen; bei Sulfaten von Bi, Pb, Sb auch zur Darst. der Metalle (vgl. oben). Brückner (*Monatsh.* **27**, (1906) 49; *C.-B.* **1906**, 1, 1142).

Doppelsulfate. — Zu S. 552, Z. 10 v. o — Verbindungen von dem Typus $R''SO_4,2NH_3$; $R''SO_4,4NH_3$ und $R''SO_4,6NH_3$ (R'' = Zn, Cd, Ni, Co) vgl. Curtius u. Schrader (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 314).

Zu S. 552, Z. 15 v. o. — Veränderungen der Kristalltracht von Doppelsulfaten durch den Einfluß von Lösungsgenossen vgl. GERHART (*Tschermaks Mitt.* **24**, (1906) 359; *C.-B.* **1906**, 1, 1184).

Saure Sulfate. — Zu S. 553, Z. 3 v. o. — Alkalichloride fallen aus wss. H_2SO_4-Lsg. unverändert wieder aus; aus einer alkoh. Lsg. fallen die primären Sulfate. Erdalkalichloride fallen aus beiden Lsgg. als sekundäre Sulfate. BENRATH (*J. prakt. Chem.* [2] **72**, (1905) 238; *C.-B.* **1905**, 2, 1233).

Physiologische Wirkung. — Zu S. 554, Z. 20 v. o. — Vergiftung durch H_2SO_4-Dämpfe vgl. ROBERTSON u. WIJNNE (*Pharmaceutisch Weekblad* **43**, (1906) 415; *C.-B.* **1906**, 1, 1912).

Analytisches. — Zu S. 555, Z. 28 v. o., unter γ): Vgl. SCHOLTZ (*Arch. Pharm.* **243**, (1905) 667; *C.-B.* **1906**, 1, 498); TELLE (*J. Pharm. Chim.* [6] **23**, (1906) 573; *C.-B.* **1906**, 2, 277).
Umwandlung der indirekten titr. Methode von WILDENSTEIN in eine direkte durch direkten Zusatz von $BaCrO_4$: BRUHNS (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 573; *C.-B.* **1906**, 2, 1522).

Zu S. 555, Z. 30 v. o. — Bei Zurücktitrierung der überschüssigen $BaCl_2$-Lsg. mittels titrierter Sodalsg. tritt der Umschlag bei Phenolphtalein als Indikator exakt ein, wenn man auf zwei bis drei Vol. der Lsg. ein Vol. 80 bis 90 %igen A. zugibt. MONHAUPT (*Chem. Ztg.* 28, (1904) 1125; *C.-B.* **1905**, 1, 296). — BLACHER u. KOERBER (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 722; *C.-B.* **1905**, 2, 512) titrieren die sd. Sulfatlsg. nach Zusatz von 1 ccm $^1/_{10}$-n. Sodalsg. und A. mit Phenolphtaleïn als Indikator durch $^1/_{10}$-n. $BaCl_2$-Lsg. bis zum Verschwinden der Rötung. — Maßanalytische Best. mit $BaCl_2$ nach TARUGI u. BIANCHI (*Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) I, 347; *C.-B.* **1906**, 2, 708) beruht darauf, daß, wenn man ein Sulfat mittels $BaCl_2$ fällt und dann die trübe Fl. mittels eines geeigneten Druckes durch ein Rohr mit engem Durchmesser aufsteigen läßt, fast sofort eine Klärung der Fl. eintritt, so daß man sehr lehr leicht einige ccm entnehmen und mit $BaCl_2$ prüfen kann.

Zu S. 555, Z. 8 v. u. — Benzidinmethode vgl. auch LUNGE u. STIERLIN (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1921; *C.-B.* **1906**, 1, 594); RASCHIG (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 331; *C.-B.* **1906**, 1, 1046); HUBER (*Chem. Ztg.* **29**, (1906) 1227; *C.-B.* **1906**, 1, 159). — Vgl. ferner FRIEDHEIM u. NYDEGGER (*Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 9; *C.-B.* **1907**, 1, 504).

Zu S. 556, Z. 14 v. o. — Best. der Stärke *reiner* H_2SO_4-Lsgg. und Darst. von Normallösung vgl. ACREE u. BRUNEL (*Am. Chem. J.* **36**, (1906) 117; *C.-B.* **1906**, 2, 1081); — Darst. von Normallsg. mittels spez. Gewichtsbestimmung vgl. ATEN (*Chemisch Weekblad* **3**, (1906) 523; *C.-B.* **1906**, 2, 1139); — Darst. von Normalschwefelsäure vgl. auch RICHARDSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, (1907) 78; *C.-B.* **1907**, 1, 989).

Anwendung. — Zu S. 556. — Anwendung der Sulfate zum Sulfatisieren von Erzen und Hüttenerzeugnissen aller Art vgl. ENKE (*D. R.-P.* 163410 (1904); *C.-B.* **1905**, 2, 1615).

Schwefelheptoxyd. S_2O_7.

Bildungswärme. — Zu S. 557, Z. 15 v. o. — $2SO_3$(fest) + O = S_2O_7 (fest) ... — 9.71 Kal. GIRAN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1704; *C.-B.* **1905**, 2, 380).

Perschwefelsäure. $H_2S_2O_8$.

Zu S. 558, Z. 14 v. o. — Lies: ELBS; ELBS u. SCHÖNHERR (*Z. Elektrotechn. und Elektrochem.* **1**, (1894—1895) 417, 468, 473; *Z. Elektrochem.* **2**, (1895—1896) 162, 245; *Z. angew. Chem.* **10**, (1897) 195; *C.-B.* **1895**, 1, 579, 591; 2, 476, 750; **1897**, 1, 790; *J. B.* **1895**, 530).

Darstellung. — Zu S. 559, Z. 21 v. u. — Lies: *Z. Elektrotechn. und Elektrochem.* **1**, (1894—1895) 417, 468; usw.).

Zu S. 559, Z. 15 v. u. — Eine reine, ziemlich konz. Lsg. von $H_2S_2O_8$ wird auf folgendem Wege gewonnen: Ein etwa 14 cm hoher, 7 cm weiter Standzylinder wird mit einem gut eingeschliffenen, dreifach durchbohrten

Glasstopfen versehen, durch dessen Bohrungen zwei in Glasröhren eingeschmolzene Platinelektroden, sowie ein Gasableitungsrohr luftdicht eingesetzt sind. In den Zylinder paßt eine Tonzelle so hinein, daß zwischen Tonzelle und Zylinder und ebenso zwischen Glasstopfen und Zelle nur ein schmaler Raum übrig bleibt. Die Kathode ragt in die Tonzelle und besteht aus einem größeren, zylindrisch gebogenen Platinblech, während die Anode, ein Platindraht von ca. 2.5 qcm Oberfläche, die Zelle in mittlerer Höhe ringförmig umschließt. Die Tonzelle wird nahezu bis zum Rande mit 110 ccm Schwefelsäure, die 400 g H_2SO_4 p. Liter enthält, gefüllt; der äußere Raum mit 70 ccm Schwefelsäure, die 500 g H_2SO_4 p. Liter enthält. Die Anode wird vor dem Beginn der Elektrolyse frisch ausgeglüht. Den ganzen App. bettet man in einem größeren Gefäß bis über den Deckel hinaus vollständig in zerkleinertes Eis ein und schickt eine Nacht lang einen Strom von 3 bis 2 Amp. hindurch. — Die Ausbeute betrug zu Beginn des Versuches (aus dem Sauerstoffdefizit ber.) 70 %, am anderen Morgen nach dreizehnstündiger Elektrolyse nur noch 3 %. Die Anodenflüssigkeit betrug noch 58 ccm, sie war frei von H_2O_2 und enthielt neben 129 g H_2SO_4 510 g $H_2S_2O_8$ p. Liter; die Ausbeute ergibt sich hiernach zu 29.6 %. — 40 ccm der so gewonnenen Anodensäure werden bei 0° in einem gekühlten Porzellanmörser mit der ber. Menge von gleichfalls auf 0° abgekühltem $BaCO_3$ verrieben und nach der Ausfällung der H_2SO_4 durch ein gehärtetes Filter gesogen. Das anfänglich von $BaSO_4$ schwach getrübte Filtrat enthielt nach dem Absetzen, in der klaren Lsg. 519 g $H_2S_2O_8$ im Liter und war frei von Ba und von H_2SO_4. — D.° = 1.30. Elbs u. Schönherr (*Z. Elektrochem.* **2**, (1895—1896) 245).

Z. S. 559, Z. 1 v. u. — In verd. H_2SO_4 wird die Ausbeute an $H_2S_2O_8$ durch Kühlung vergrößert, in konz. H_2SO_4 ist der Unterschied nicht so groß. Moldenhauer (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 307; *C.-B.* **1905**, 2, 4).

Eigenschaften. Spezifisches Gewicht. — Zu S. 560, Z. 15 v. u. — $D._4^{14}$ verdünnter $H_2S_2O_8$-Lsgg. (erhalten durch Verdünnen der, wie oben angegeben, dargestellten $H_2S_2O_8$ von D.° = 1.30) beträgt nach Elbs u. Schönherr (*Z. Elektrochem.* **2**, (1895—1896) 245):

$D._4^{14}$	$H_2S_2O_8$		H_2SO_4	
luftl. Raum	Gew.-%	g p. Ltr.	Gew.-%	g p. Ltr.
1.042	7.2	75	6.2	65
1.096	15.4	169	13.8	151
1.154	23.6	272	21.4	246
1.246	35.2	438	33.0	411

Bildungswärme. — Zu S. 560, Z. 8 v. u. — S_2O_7 (fest) + aq = S_2O_7 (gelöst) . . . + 56.71 Kal. Giran (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1704; *C.-B.* **1905**, 2, 380).

Zu S. 561, Z. 23 v. o. — Die hydrolytische Zers. der $H_2S_2O_8$ in H_2SO_4 und Sulfomonopersäure und weiter der letzteren in H_2SO_4 und H_2O_2 erfolgt bei höherer Temp. schon vollständig mit verd. H_2SO_4 (wenn man z. B. 10 g $(NH_4)_2S_2O_8$ mit 20 ccm 10 %iger H_2SO_4 während 6 bis 7 Stunden auf etwa 70° erwärmt). Kempf (*Ber.* **38**, (1905) 3966; *C.-B.* **1906**, 1, 179).

Zu S. 561, Z. 17 v. u. — $H_2S_2O_8$ gibt mit wss. $AgNO_3$ eine Bräunung von Ag_2O_2, während Caro'sche Säure damit nicht reagiert. Kempf.

Persulfate. Darstellung. — Z. S. 562, Z. 18 v. o. — Wie Fluorverbb., so wirken auch andere Verbb. (z. B. HCl, $NaClO_4$) verzögernd auf die elektrolytische Sauerstoffentw. und daher günstig auf die Ausbeute. Konsortium für elektrochem. Industrie (*D. R.-P.* 170311, (1904); *C.-B.* **1906**, 2, 185). — Das bei Anwendung kleiner Strömungen beobachtete starke Sinken der Ausbeute rührt von der B. Caro'scher Säure her. Diese kann in dem Maße ihrer B. durch Hinzufügen leicht oxydierbarer Substanzen zum Elektrolyten (für die Darst. von $Na_2S_2O_8$ z. B.: Na_2SO_3, $NaHSO_3$, HCl, NaCl) zerstört, und dadurch die Ausbeute gesteigert werden. Konsortium für elektrochem. Industrie (*D. R.-P.* 173977 (1905); *C.-B.* **1906**, 2, 928).

Eigenschaften. — Zu S. 563, Z. 19 v. o. — Für die Zersetzung 2- bis 4%iger Persulfatlsgg. (ohne Zusatz fremder Substanzen) fanden Levi u. Migliorini (*Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) II, 599; *C.-B.* **1907**, 1, 322) folgende Konstanten:

Temp.	K-Salz.	Na-Salz.	NH_4-Salz.
41°	0.000017	0.000014	0.000017
56°	0.00027	0.00030	0.00039
76°	0.0029	0.0032	0.0041
90°	0.0204	0.0211	0.0204

Bei 30° ist nach zwei Tagen noch keine Zers. nachzuweisen. — Die Rk. ist monomolekular; nur für das NH_4-Salz gilt die monomolekulare Formel nicht streng, weil Nebenrkk. (Oxydation) eintreten. — Für eine 25%ige $(NH_4)_2S_2O_8$-Lsg. beträgt K bei 56° = 0.00064. — Zusatz von H_2SO_4 oder des betreffenden Alkalis erhöht die Zersetzungsgeschwindigkeit, und zwar wirkt die Säure stärker. Die Erhöhung ist der Konz. des Zusatzes ungefähr proportional. Bei Ggw. von NH_3 in der durch Hitze zersetzten Lsg. läßt sich NO_3' nachweisen. Die monomolekulare Formel gilt bei Zusätzen nicht mehr. — Platinschwarz beschleunigt die Zers. (auch bei Zimmertemp.) proportional der Menge des Zusatzes und des Persulfates. Die Rk. ist nicht monomolekular. Glattes Pt ist unwirksam. Konz. $(NH_4)_2S_2O_8$-Lsgg. zersetzen sich bereits bei 20° mit und ohne Platin. $(NH_4)_2SO_4$ und Platinschwarz geben ebenfalls etwas HNO_3. — Bei Ggw. von Pt wirkt Alkali stärker zersetzend als Säure, also umgekehrt wie ohne Zusatz. In saurer Lsg. wirkt Pt sogar schwächer als in neutraler. — Wie Pt wirken auch andere fein verteilte Metalle, besonders Pb. Dies erklärt die geringe Persulfatausbeute an PbO_2-Elektroden. Levi u. Migliorini.

Zu S. 564, Z. 26 v. u. — Lies γ) *Verhalten gegen Hydrazin und Ammoniak* statt γ) *Verhalten gegen Hydrazin.* — Alkalipersulfat oxydiert in alkal. Lsg. freies NH_3 auch ohne Katalysator schon bei gewöhnlicher Temp. ziemlich glatt zu HNO_3, in ammoniakalischer Lsg. (NH_4-Persulfat) bei Ggw. von Ag_2SO_4 dagegen ausschließlich zu elementarem N (vgl. Marshall; *Proc. Roy. Soc. Edinburgh* **23**, 163; *C.-B.* **1901**, 1, 559): bei überschüssigem NH_4-Salz und bei Abwesenheit von Ag-Salz tritt teilweise Oxydation des NH_3 zu HNO_3, teilweise zu N und in geringem Grade zu HNO_2 ein; auch höhere Temp. veranlaßt eine Minderausbeute an HNO_3: $4Na_2S_2O_8 + NH_3 + 9NaOH = NaNO_3 + 8Na_2SO_4 + 6H_2O$; $3(NH_4)_2S_2O_8 + 8NH_3 = 6(NH_4)_2SO_4 + 2N$. Kempf (*Ber.* **38**, (1905) 3972; *C.-B.* **1906**, 1, 179).

Analytisches. — Zu S. 567, Z. 9 v. o. — Einschieben: d) *Mit Hydrazinsulfat.* — Die Methode von Pannain (vgl. unter 3) auf S. 567) liefert nach Rimini (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 320; *C.-B.* **1906**, 2, 1663) zu hohe Resultate. Rimini empfiehlt, zu einer neutralen oder neutralisierten (Indikator Methylorange) Lsg. von Persulfat eine Lsg. von mit KOH neutralisiertem Hydrazinsulfat zu fügen, mit einer bekannten Menge einer titrierten KOH-Lsg. durchzuschütteln und nach fünf Minuten das überschüssige Alkali zurückzutitrieren. Nach: $2K_2S_2O_8 + N_2H_4KHSO_4 + 5KOH = N_2 + 5K_2SO_4 + 5H_2O$ sind fünf Mol. KOH erforderlich, um die freiwerdende Säure zu sättigen. Rimini.

Titrimetrische Bestimmung des wirksamen O in Persulfaten vgl. KEMPF (*Ber.* **38**, (1905) 3963; *C.-B.* **1906**, 1, 178).

Sulfomonopersäure. H_2SO_5.

Formel. — Zu 570, Z. 19 v. u. — Durch Analyse eines Gemisches von sulfomonopersaurem K und anderen K-Salzen (das reine sulfomonopersaure K ließ sich nicht darstellen), in dem sich das Verhältnis der vorhandenen Konstituenten bestimmen ließ, schließt PRICE (*Proc. Chem. Soc.* **21**, (1905) 299; *J. Chem. Soc.* **89**, (1906) 53; *C.-B.* **1906**, 1, 316), daß die richtige Formel H_2SO_5 ist.

Thioschwefelsäure. $H_2S_2O_3$.

Thiosulfate. Bildung. — Zu S. 575, Z. 13 v. u. — Elektrische Bildung: Trennt man eine konz. Na_2S-Lsg. und eine konz. Na_2SO_3-Lsg. durch ein Diaphragma und taucht in die Na_2S-Lsg. die Kathode, in die Na_2SO_3-Lsg. die Anode, so bildet sich leicht Thiosulfat, doch können anodisch auch Sulfat und Dithionat entstehen. Die Na_2SO_3-Lsg. wird schwach alkal. gehalten. — Die Stromausbeute an Thiosulfat schwankt bei Anwendung glatter Platinbleche als Elektroden (ziemlich unabhängig von der Stromdichte) je nach der Temp. zwischen 9 und 13 % (günstigste Temp.: 25 °) und ist beim Arbeiten ohne Diaphragma ca. 16 %. — Mit Anode aus platiniertem Pt ist die prozentuale Ausbeute ca. 24 %, mit Anoden aus Ni, Pb, PbO_2 oder Fe beträgt dieselbe nur 5 bis 10 %, da sich S abscheidet oder Sulfide gebildet werden. — Mit schwachen Lsgg. erhält man wenig oder kein Thiosulfat. Erhöhung der Alkalität durch Zusatz von NaOH drückt die Ausbeute stark herunter, weil das S''-Ion mit NaOH reagiert. Enthält die Lsg. nur ein wenig Na_2CO_3, so ist die Ausbeute am größten (an glattem Platinblech 17 % der Theorie). — Mit kleinen Stromintensitäten erhält man die besten Ausbeuten. — Tri- und Tetrathionat können sich bei der Elektrolyse unter den gegebenen Bedingungen nicht bilden. — Mit *Polysulfidlsg.* ist die Ausbeute weit besser als mit Monosulfid (60 bis 70 %, wenn man Na_2S in Rechnung setzt). Wäre die Formel Na_2S_5, so würde die Ausbeute, wie früher, ca. 15 % betragen. LEVI u. VOGHERA (*Atti dei Linc.* [5] **14**, (1905) II, 433; **15**, (1906) I, 322 und 363; *Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) II, 531; *C.-B.* **1906**, 1, 315, 1597 und 1773; **1907**, 1, 322).

Chemisches Verhalten. — Zu S. 583, Z. 20 v. u. — Beim starken Erhitzen und Glühen von fünf T. wasserfreiem $Na_2S_2O_3$ mit einem T. verschiedener Metallverbb. im Porzellantiegel erhielt FAKTOR (*Pharm. Post.* **38**, (1905) 527 und 539; *C.-B.* **1905**, 2, 1218) folgende Resultate: Mit wasserfreiem *Manganchlorür* entweichen S und SO_2; die Schmelze ist grün und gibt mit HCl Entw. von H_2S; beim Auskochen mit W. entstehen im Filtrat Sulfat, Sulfid und Chlorid. Erhält man die Mischung von $Na_2S_2O_3$ und $MnCl_2$, nachdem sie gleichmäßig geschmolzen ist, zwanzig Min. lang in feurigem Fluß, so ist dem grünen MnS fleischrotes $Mn_3S_4Na_2$ beigemengt. — *Silbernitrat* färbt sich mit $Na_2S_2O_3$ orangegelb und braun; wird das Gemenge erhitzt, so entweichen braunrote Dämpfe von Untersalpetersäure. Die Schmelze ist schwarz und enthält Ag_2S. Das durch Auskochen mit W. erhaltene Filtrat enthält Sulfat und Sulfid. — *Kadmiumchlorid* färbt sich nach dem Erkalten gelb. Das Filtrat enthält Sulfat, Sulfid und Chlorid. Die Schmelze enthält CdS, aber nicht Natriumkadmiumsulfid. — Mit *Zinkoxyd* entweicht SO_2. Die Schmelze ist lichtbraun, beim Erkalten gelblich und enthält ZnS. — Mit *Bleichlorid* entsteht schwarzes, metallglänzendes PbS. — *Natriumchromat* gibt eine braunrote, Sulfat und Sulfid enthaltende Schmelze und eine Verb. von der Zus. $Cr_2Na_2S_4$. — Mit *Molybdänsäure* entsteht ein schwarzes, glänzendes, graphitähnliches Pulver von MoS_2. Im Filtrat ist Sulfomolybdat enthalten. — Beim Reiben mit *Wolframtrioxyd* entsteht ein grüngelbes Gemenge; beim Glühen metallglänzendes WS_2, das beim Reiben H_2S entwickelt. Im Filtrat fällt auf HCl-Zusatz beim Kochen gelbes WO_3,H_2O aus. — $Na_2S_2O_3$ und *Zinnchlorür* werden beim Reiben hellbraun. Beim Glühen entsteht ZnS, nach: $6Na_2S_2O_3 + 2SnCl_2 = 3Na_2SO_4 + 2SnS + Na_2S + 4NaCl + 3SO_2 + S_3$. Dünne Stanniolblättchen, mit $Na_2S_2O_3$ erhitzt, verbinden sich lebhaft mit S. — Beim Schmelzen mit *Arsentrioxyd* und *-pentoxyd* bildet sich feurigrotes As_2S_2 und darüber gelbes As_2S_3. — *Antimontrioxyd* gibt braunes, grauschwarzes Sb_2S_3.

1 T. *Eisen* und 4 T. $Na_2S_2O_3$ bilden beim Glühen dunkelgrüne, nadelförmige Kristalle von $Na_2Fe_2S_4$. Beim Zusammenschmelzen von Fe und $Na_2S_2O_3$ bei niederer Temp. bildet sich ein amorphes, braunschwarzes Pulver, das W. dunkelgrün färbt und auf HCl-Zusatz H_2S entwickelt. Dasselbe Prod. entsteht auch aus $Na_2Fe_2S_4$ an der Luft. — Wasserfreies *Kobaltchlorid* färbt sich beim Kochen mit $Na_2S_2O_3$ blau, dann grünlich. Beim Glühen entsteht eine schwarze Schmelze von $Na_2Co_4S_6$. — Wasserfreies *Nickelchlorid* färbt sich mit $Na_2S_2O_3$ braungrün. Beim Glühen entstehen S und SO_2 und eine Schmelze von der Zus. $Na_2Ni_2S_3$; bei niederer Temp. ist dieselbe schwarz und hat die empirische Formel $Na_2Ni_4S_{10}$. — Mit *Kupferchlorid* bildet sich neben S und SO_2 schwarzes Cu_2S, mit *Quecksilberchlorid* amorphes, schwarzes HgS. Dieses entsteht auch aus *Zinnober* beim Glühen mit $Na_2S_2O_3$ und bildet ein schwarzes Sublimat, das beim Reiben rote Farbe annimmt. — Mit *Wismutchlorid* entstehen feine lichtgraue Nadeln von der Zus. $Na_2Bi_2S_4$. — Aus *Thalliumsulfat* und $Na_2S_2O_3$ wird beim Glühen ziegelrotes, an der Luft schnell braun werdendes Tl_4S_5 gebildet. — Mit *Magnesiumpulver* entstehen Sulfid und Sulfat, mit *Tonerde* hellgelbes Al_2S_3. FAKTOR.

Zu S. 583, Z. 9 v. u. — Hier einschieben: r) Verbindung der Thiosulfate mit Aldehyden vgl. SCHMIDT (*Ber.* **39**, (1906) 2413; *C.-B.* **1906**, 2. 1010).

Zu S. 586, Z. 24 v. u. — Bestimmung bei Ggw. von Sulfit vgl. GUTMANN (*Ber.* **39**, (1906) 509; *C.-B.* **1906**, 1, 893).

Titerstellung von Thiosulfatlsgg. vgl. BRUHNS (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 277; *C.-B.* **1906**, 2, 277).

Polythionsäuren.

Bildung. — Zu S. 587, Z. 16 v. u. — Bei direkter Einw. von H_2S und SO_2 aufeinander in Ggw. von nur sehr wenig Feuchtigkeit (ohne die keine Einw. stattfindet; vgl. d. Bd. S. 587) entsteht bei 0° ein schwerer gelber Nd., der aus fast reinem, SO_2-haltigem S besteht und Polythionsäuren nur in äußerst geringer Menge enthält. Läßt man diesen gelben Nd. bei Zimmertemp. in verschlossenen Flaschen stehen, so wird der S elastisch, und daneben findet sich ein Oel (D. meist über 1.35), das sich als die sogenannte Pentathionsäure (d. h. nach DEBUS als ein Gemisch von Polythionsäuren; vgl. d. Bd. S. 589 unter d, β) erwies. Außerdem entstanden sehr geringe Mengen farbloser Kristalle; nicht näher untersucht. Es scheint also, daß zunächst nur die Rk.: $2H_2S + SO_2 = S_3 + 2H_2O$ stattfindet und erst bei höherer Temp. aus S und SO_2 Polythionsäuren entstehen. — Leitet man durch fl. H_2S in einer Kältemischung trockenes SO_2, bis das Vol. der Fl. sich verdreifacht hat, und schmilzt dann die Fl. in ein Rohr ein, so scheidet sich ebenfalls allmählich S ab. LANG u. CARSON (*Proc. Chem. Soc.* **21**, (1905) 158; *C.-B.* **1905**, 2, 13).

Zu S. 588, Z. 27 v. o. — Nach SPRING (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **25**, (1906) 253; *Bull. Acad. Belg.* **1906**, 452; *C.-B.* **1906**, 2, 1036) zeigt sich die aus wss. H_2SO_3 und H_2S angeblich gebildete Pentathionsäure bei intensiver Belichtung nicht als ein homogener Körper, sondern als eine kolloidale Lsg., und der δ-Schwefel von DEBUS ist nicht eine allotropische Modifikation, sondern ein *Hydrat*: $S_8.H_2O$. Vgl. S. 857.

Zu S. 590, Z. 10 v. o. — Verfahren zur Darst. der Polythionate und Sulfopolythionate für die Zwecke der Zündholzfabrikation durch Einw. von Cuprisalze auf gefällte Thiosulfate vgl. RIEDEL (*D. R.-P.* 165090 (1905); *C.-B.* **1906**, 1, 166).

Konstitution. — Zu S. 592, Z. 4 v. u. — Hier einschieben: e) *Ansicht von* GUTMANN. — Aus dem Verhalten der Trithionate und Tetrathionate gegen Arsenit und Stannit, wobei $H_2S_3O_6$ bzw. $H_2S_4O_6$ zerfallen, nach: S_3O_5 bzw. $S_4O_5 = 2SO_2 + S$ bzw. $2S + O$ (vgl. d. Bd. S. 609 u. S. 877), schließt GUTMANN (*Ber.* **38**, (1905) 1728 und 3277; *C.-B.* **1905**, 1, 1524; 2, 1620) auf die Konstitution:

```
O╲  ╱ONa                       O╲  ╱ONa
   S                              S
S╱╱ ╲O                         S╱╱ ╲O
   |     (Trithionat) und         |     (Tetrathionat).
     ╱O                        O╲  ╱O
O=S                               S
     ╲ONa                      S╱╱ ╲ONa
```

Die Zers. verläuft dann nach:

$$\begin{matrix} O \searrow S \lt {ONa \atop O} \\ S \nearrow \quad | \\ \quad O \\ O{=}S \lt ONa \end{matrix} = {O{=}S \lt ONa \atop O{=}S \lt ONa} {>}O + S + O.$$

Natriumtrithionat. Natriumpyrosulfit.

Zu S. 593, Z. 14 v. o. — Hier einschieben: IV. A. *Anwendung.* — Anwendung der Polythionate und Sulfopolythionate zur Herstellung von Zündmassen für Zündhölzer vgl. Gans (*D. R.-P.* 105061 (1898) und 157424 (1903); *C.-B.* **1900**, 1, 494; **1905**, 1, 1450). Vgl. auch S. 876 unten.

Dithionsäure. — Zu S. 599, Z. 14 v. o. — Dithionate sind in alkal. Lsg. gegen Arsenit und Stannit sehr beständig. Gutmann (*Ber.* 38, (1905) 3277; *C.-B.* **1905**, 2, 1620).

Zu S. 599, Z. 26 v. o. — *Bestimmung:* Man zersetzt die Dithionate durch Kochen mit Säuren unter Bedingungen, welche die Bestimmung des in Freiheit gesetzten SO_2 nach Finkener-Volhard (*Ann.* 242, (1887) 94; *C.-B.* **1887**, 1524) gestatten: Man zersetzt die warme, wss. Lsg. mit HCl oder H_2SO_4, führt das entstehende SO_2 mittels CO_2 in Jodlsg. über und bestimmt den Ueberschuß an J mittels $Na_2S_2O_3$ und Stärkelsg. als Indikator. Die Bestimmung durch Kochen mit H_2SO_4 ergibt (nach Versuchen mit dem Ba-Salz) zufriedenstellendere Resultate, als die mittels HCl. Ashley (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 22, (1906) 259; *Chem. N.* **94**, (1906) 223; *Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 116; *C.-B.* **1906**, 2, 1356 u. 1661); vgl. auch Dymond, Hughes (*Proc. Chem. Soc.* **1896—1897**, 42; *J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 314; *C.-B.* **1897**, 1, 629 u. 961).

Trithionsäure. — Zu S. 603, Z. 1 v. u. — Tertiäres *Arsenit* wirkt auf Trithionate derart ein, daß 1 Mol. Trithionat neben Sulfit und Monosulfoxyarsenat 1 Mol. Arsenat liefert, somit 1 Atom O abgibt, mag das Trithionat oder das Arsenit im Ueberschuß sein, nach: $Na_2S_3O_6 + 2Na_3AsO_3 + 2NaOH = 2Na_2SO_3 + Na_3AsSO_3 + Na_3AsO_4 + H_2O$. — $H_2S_3O_6$ zerfällt hiernach unter diesen Umständen unter Abgabe von 1 Atom S und 1 Atom O und Bildung von Sulfit, nach: $S_3O_5 = 2SO_2 + S + O$. Vgl. die daraus gezogenen Schlüsse auf die Konstitution, S. 876. — *Natriumstannit* reduziert Trithionat in alkal. Lsg. gleichfalls zu Sulfit, indem es selbst in Sulfostannat und Stannit übergeht. Gutmann (*Ber.* 38, (1905) 3277; *C.-B.* **1905**, 2, 1620).

Pentathionsäure. — Zu S. 613, Z. 25 v. u. — Ueber Spring's neue Auffassung der Pentathionsäure als kolloidale Lsg. vgl. S. 876.

Schwefel und Stickstoff.

Schwefelstickstoff. — Zu S. 616, Z. 18 v. o. — *Kristallsystem*: Monoklin prismatisch. — a : b : c = 0.8806 : 1 : 0.8430; β = 89°20′. — Beobachtete Formen: {100}, {001}, {110}, {011}, {$\bar{1}$01}. Vorherrschend und konstant sind die drei ersten, kleiner, aber sehr häufig ist {$\bar{1}$01}, während {011} oft fehlt und an den einfachen Kristallen kleiner als {110} ist. — Habitus: manchmal nach {100}, bisweilen nach {001} tafelförmig, fast immer nach {010} verlängert. — Meist Zwillinge; Zwillingsebene {$\bar{1}$01} oder {101}.

	Gemessen.	Ber. Artini.
{100} : {001} =	*89°20′	—
{100} : {110} =	*41°22′	—
{$\bar{1}$01} : {001} =	*44° 4′	—
{$\bar{1}$00} : {$\bar{1}$01} =	46°36′	46°36′
{110} : {$\bar{1}$10} =	97°18′	97°16′
{110} : {001} =	89°30′	89°30′
{011} : {001} =	40° 5′	40° 8′
{011} : {$\bar{1}$10} =	65°12′	65°13′
{$\bar{1}$10} : {$\bar{1}$01} =	58°53	58°57 ½′

Zwillinge nach {$\bar{1}$01}.	Gemessen.	Ber. Artini.	Zwillinge nach {101}.	Gemessen.	Ber. Artini.
{$\bar{1}$00} : {$\underline{100}$}	= 86°49′	86°48′	{$\bar{1}$00} : {$\underline{100}$}	= 88°21′	88°11 ½′
{001} : {$\underline{00\bar{1}}$}	= 91°52′	91°52′	{001} : {$\underline{00\bar{1}}$}	= 93° 0′	93° 8 ½′
{$\bar{1}$00} : {$\underline{001}$}	= 2°35′	2°32′	{001} : {$\underline{100}$}	= 2°29′	2°28 ½′
{0$\bar{1}$1} : {$\underline{01\bar{1}}$}	= 66°37′	66°39′	{0$\bar{1}$1} : {$\underline{01\bar{1}}$}	= 67°23′	67°28′
{$\bar{1}\bar{1}$0} : {$\underline{110}$}	= 62°12′	62° 5′	{0$\bar{1}$1} : {$\underline{110}$}	= 2°17′	2°15′
{1$\bar{1}$0} : {$\underline{01\bar{1}}$}	= 2°12′	2°17′			

Artini (*Rendic. R. Istit. Lombardo di Sc. e Lett.* **37**, (1904) II, 864; *Z. Kryst.* **42**, (1906) 68).

Ammoniumhydrosulfid. — Zu S. 627, Z. 11 v. u. — Der Tripelpunkt der Rk.: $NH_3 + H_2S \rightleftarrows NH_4SH$, d. h. der Schmelzpunkt von NH_4SH im geschlossenem Gefäß, liegt bei 120°. Briner (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1416; *C.-B.* **1906**, 2, 392).

Hydrazinsulfat. — Zu S. 643, Z. 10 v. u. — Während nach Roberto u. Roncali (vgl. d. Bd. S. 643) beim Erhitzen von $KMnO_4$ mit Hydrazinsulfat für je vier Mol. $KMnO_4$ fünf Mol. N in Freiheit gesetzt werden, fand Medri (*Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) I, 373; *C.-B.* **1906**, 2, 459) bei Zusatz von 5%-iger bzw. 16.14%-iger $KMnO_4$-Lsg. zu überschüssigen 3%-igen Hydrazinsulfatlsgg. bei Ggw. von 10- bzw. 50%-iger H_2SO_4 folgende Resultate: 1. Bei Einw. einer $KMnO_4$-Lsg. auf überschüssige, mit H_2SO_4 angesäuerte Hydrazinsulfatlsg. wird diese nicht vollständig oxydiert. N entwickelt sich entsprechend der von Petersen (*Z. anorg. Chem.* 5, (1894) 3) aufgestellten Gleichung: $17(N_2H_4)H_2SO_4 + 13O = 13H_2O + 7(NH_4)_2SO_4 + 10N_2 + 10H_2SO_4$. — 2. Die Menge der H_2SO_4 kann innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken, ohne die Resultate zu beeinflussen; jedoch ist ihre Ggw. durchaus erforderlich. — 3. Bei Abwesenheit von freier H_2SO_4 nimmt der Oxydationsgrad des Hydrazinsalzes zu, ohne jedoch die von Roberto u. Roncali angegebene Stufe zu erreichen. — Dagegen oxydiert $K_2Cr_2O_7$ im Gegensatz zu $KMnO_4$ das Hydrazin vollständig, wie bereits Purgotti (d. Bd. S. 643) angegeben hat. Medri.

Ammoniumsulfat. Darstellung. — Zu S. 652, Z. 20 v. u. — *Sättigungsapparat* zur Gewinnung von $(NH_4)_2SO_4$ in kontinuierlichem Betriebe: Ellis (*J. f. Gasbel.* **34**, (1891) 376); Zimpell (*D. R.-P.* 161718 (1903) und *Zus.-Pat.* 170807 (1904); *J. f. Gasbel.* **48**, (1905) 683; *C.-B.* **1905**, 2, 725 und 935; **1906**, 2, 381); Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges. (*D. R.-P.* 165308 (1904); *C.-B.* **1906**, 1, 107).

Darst. aus Zuckerrübenschlempe vgl. Ost (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 609; *C.-B.* **1906**, 1, 1766).

Besprechung der einheimischen Stickstoffquellen, namentlich zur Erzeugung von $(NH_4)_2SO_4$: Caro (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1569; *C.-B.* **1906**, 2, 1366). Vgl. auch bei Stickstoff, S. 204. — Ueber Torflager als Stickstoffquelle zur Herstellung von $(NH_4)_2SO_4$ vgl. Müntz u. Lainé (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1239; *C.-B.* **1906**, 2, 271).

Nutzbarmachung und Reinigung der Abgase bei der $(NH_4)_2SO_4$-Fabrikation: van Eyndhoven (*D. R.-P.* 170554 (1905); *C.-B.* **1906**, 2, 186). — Vermeidung schädlicher Abflüsse bei der Herstellung: Grossmann (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, (1906) 411; *C.-B.* **1906**, 2, 833).

Eigenschaften. — Zu S. 655, Z. 2 v. o. — Ueber den Einfluß von Li_2SO_4 auf die Schichtenbildung in dem System: Wasser-Alkohol-$(NH_4)_2SO_4$ vgl. Schreinemakers u. Bornwater (*Chemisch Weekblad* **3**, (1906) 569; *C.-B.* **1906**, 2, 1306).

Zu S. 657, Z. 16 v. o. — Die äquivalente *Leitfähigkeit* K (die Leitfähigkeit des benutzten W. betrug 0.23×10^{-6}) beträgt nach Johnston (*Trans. Roy. Soc. of Edinbourgh* **45**, I, 193; *C.-B.* **1906**, 2, 1103):

l für g-Aequiv.	μ_v/μ_∞	K	l für g-Aequiv.	μ_v/μ_∞	K
0.16	0.205	941	50	0.745	3743
0.5	0.307	1407	500	0.868	4070
2	0.465	2130	1000		4583
10	0.609	2787	2000		4574

Durch die Auflösung von $(NH_4)_2SO_4$ in Mischungen von H_2SO_4 und H_2O wird das Leitvermögen der Mischung bald erhöht, bald erniedrigt:

Bezeichnet λ das Leitvermögen der Lsg., λs das des Lösungsmittels ($H_2SO_4 + H_2O$), so sinkt für eine 1%-ige Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ das Verhältnis $\frac{\lambda}{\lambda s}$ zunächst mit steigendem Wassergehalt, durchläuft bei etwa 88% H_2SO_4 ein Minimum von 0.964 und steigt dann kontinuierlich mit abnehmender H_2SO_4-Konz.; bei 15% H_2SO_4 ist $\frac{\lambda}{\lambda s} = 1$. In Lsgg. mit mehr als 3% H_2SO_4 wächst die Differenz der Leitfähigkeiten proportional mit dem Gehalte an $(NH_4)_2SO_4$, wenigstens bis zu 2% dieses Salzes. Bei höheren Konzz. wird die Aenderung der Leitfähigkeit geringfügiger. — In den 2%-igen Schwefelsäuren leitet eine konz. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ besser und eine verd. schlechter als das Lösungsmittel. In H_2SO_4-Mischungen mit weniger als 1% H_2SO_4 leitet die Lsg. des Salzes unter allen Umständen besser. — Die Temp. ruft zwei entgegengesetzte Einflüsse hervor: Für Mischungen von 95 bis 25% H_2SO_4 nähert sish $\frac{\lambda}{\lambda s}$ mit steigender Temp. der Einheit; in Mischungen von 25 bis 3% und von 0.6 bis 0% H_2SO_4 tritt der entgegengesetzte Effekt ein. In den etwa 2%-igen Lsgg. können je nach der Konz. des Salzes beide Wirkungen eintreten. Boizard (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1082; *C.-B.* **1906**, 2, 92).

Zu S. 658, Z. 11 v. u. — Die Stärke der Hydrolyse in Prozenten des NH_3-Gehaltes der destillierten Lsg. $= \frac{a_1 \times 100}{0.04 \times c}$ (a_1 = Gehalt an NH_3 für die Destillate vom Volum 1 ccm; c = Konz. der destillierten Lsg. an NH_3) beträgt für

2-	1-	$^2/_5$-	$^1/_4$-	$^1/_5$-	$^1/_8$-	$^1/_{40}$-normale $(NH_4)_2SO_4$-Lsgg.
0.191	0.23	0.342	0.398	0.413	0.463	0.588.

Naumann u. Rücher (*J. prakt. Chem.* [2] 74, (1906) 249; *C.-B.* **1906**, 2, 1634).

Zu S. 659, Z. 19 v. o. — Erhitzt man $(NH_4)_2SO_4$-haltige H_2SO_4 in Ggw. von Platinschwamm oder -blättchen, so beobachtet man einen Verlust von N, der um so größer ist, je länger der Versuch dauert, oder je höher bei gleicher Versuchsdauer durch Zusatz von H_2SO_4 die Temp. steigt. Wenn eine genügende Menge von $(NH_4)_2SO_4$ zugegen ist, ändert sich das Gewicht des Pt nicht merklich; die Rk. ist in diesem Falle eine rein katalytische. $2(NH_4)HSO_4 + H_2SO_4$ oder $(NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4 = N_2 + 3SO_2 + 6H_2O$. Die Aktivität des Platinschwammes ist eine wechselnde. Die Rk. erklärt sich dadurch, daß die H_2SO_4 das Pt angreift und ein Sulfat bildet, welches das Ammoniumsalz unter Rückbildung von Pt zersetzt: $4H_2SO_4 + Pt = Pt(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$; $3Pt(SO_4)_2 + 2(NH_4)_2SO_4 = 2N_2 + 3Pt + 8H_2SO_4$. Delépine (*Compt. rend.* **141**, (1905) 886; *C.-B.* **1906**, 1, 126). — Einfluß von $(NH_4)_2SO_4$ auf die Wrkg. von H_2SO_4 auf Pt- und Jr-Salze vgl. Delépine (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1525; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 796; *C.-B.* **1906**, 1, 1324; 2, 413 und 1760). Vgl. bei Pt und Jr.

Oxydation zu HNO_3 vgl. bei $(NH_4)_2S_2O_8$, unten.

Zu S. 659, Z. 26 v. u. — Verd. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. (0.1 Mol. pro l) löst bei 25° zweidrittel soviel $CaSO_4$ als W.; konz. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. (3 Mol. pro l) die doppelte Menge. — Die spezif. Leitfähigkeit von $(NH_4)_2SO_4$-Lsgg. wird durch Sättigen mit $CaSO_4$ erniedrigt. Wenn angenommen wird, daß $(NH_4)_2SO_4$ nur in $2NH_4^{\cdot}$ und $SO_4^{''}$ und $CaSO_4$ in $Ca^{\cdot\cdot}$ und $SO_4^{''}$ disoziiert werden, und daß die Leitfähigkeit ein Maß der Dissoziation ist, so ist die Löslichkeit von $CaSO_4$ in verd. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. größer, als dem Massengesetz entspricht. Sullivan (*J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 529; *C.-B.* **1905**, 2, 17). — Vgl. auch Bell u. Taber (*J. of. Phys. Chem.* **10**, (1906) 119; *C.-B.* **1906**, 1, 1689).

Gleichgewichte in dem System: $(NH_4)_2SO_4$, Li_2SO_4 und H_2O vgl. Schreinemakers u. Cocheret (*Chemisch Weekblad* 2, (1905) 771; *C.-B.* **1906**, 1, 217).

Anwendung. — Zu S. 660, Z. 4 v. o. — Düngewirkung vgl. Krüger (*Landw. Jahrbb.* **34**, (1905) 783; *C.-B.* **1906**, 1, 72).

Ammoniumpersulfat. $(NH_4)_2S_2O_8$. — Zu S. 663, Z. 11 v. u. — In verd. Lsg. wird die Ausbeute an $(NH_4)_2S_2O_8$ durch Kühlung vergrößert, in konz. Lsg. ist der Unterschied nicht so groß. Moldenhauer (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 307; *C.-B.* **1905**, 2, 4).

Zu S. 665, Z. 21 v. o. — Setzt man Ag_2SO_4 zu einer Lsg. von $(NH_4)_2S_2O_8$ in verd. H_2SO_4, so verschwindet die zuerst auftretende, schwarzbraune

Färbung des Ag_2O_2 nach einigen Tagen vollständig wieder, ohne daß sich nennenswerte Mengen von O entwickeln, und ohne daß $H_2S_2O_8$ in der Fl. noch vorhanden ist. Dagegen wird der O verwendet, um in dieser sauren Lsg. den N des $(NH_4)_2SO_4$ bzw. $(NH_4)_2S_2O_8$ zu HNO_3 zu oxydieren (vgl. auch MARSHALL, *Proc. Roy. Soc. Edinbourgh* **23**, 163; *C.-B.* **1901**, 1, 559). — Auch im Zinkammoniumsulfat wird bei Anwendung von $Na_2S_2O_8$ der N in HNO_3 übergeführt, und bei großem Ueberschusse des Ammoniumsalzes ergibt sich in allen Fällen (auf den Gehalt des Persulfates an wirksamem O bezogen, unter Abrechnung des in elementarer Form entwichenen O) eine fast quantitative Ausbeute an HNO_3, während weder nennenswerte Mengen HNO_2, noch freier N entstanden sein konnten; nach: $8(NH_4)_2S_2O_8 + 6H_2O = 7(NH_4)_2SO_4 + 9H_2SO_4 + 2HNO_3$ und: $8Na_2S_2O_8 + 6H_2O + (NH_4)_2SO_4 = 16NaHSO_4 + H_2SO_4 + 2HNO_3$; bzw. $NH_4^{\cdot} \rightarrow NO_3'$ oder: $2NH_3 \rightarrow N_2O_5$. Die Geschwindigkeit dieser Rkk. ist sehr gering. KEMPF (*Ber.* **38**, (1905) 3966; *C.-B.* **1906**, 1, 179).

Bruno Linne.

SELEN.

Darstellung. — Zu S. 707: — Auf Zeile 35 ist hinter: A. *Aus dem Bleikammerschlamm* einzuschieben: *Verhalten des Selens im Schwefelsäurebetriebe.* — Die im Kammerbetrieb vorkommenden Formen des Se sind: rotes Se, entweder als voluminöser, gallertartiger Nd. oder als feines, ziegelscharlachrotes Pulver; grauschwarzes, metallisches Se; kolloidales Se und die grüne Lsg. von Se in konz. H_2SO_4. H_2SeO_4 findet sich im Kammerbetrieb unter normalen Verhältnissen nicht.

Im *Kiesofen* oxydiert sich das an S, As, Cu, Pb usw. gebundene Se anfänglich zu SeO_2, wird aber nicht sofort durch das vorhandene, überschüssige SeO_2 zu Se reduziert (da es sich dann in den abgekühlten Röstgasen in grauschwarzer oder mindestens dunkelkirschroter Form vorfinden müßte), sondern scheidet sich beim Durchleiten durch Vorlagen erst in diesen in lichtester Nuance ab aus einer Verb., die selbst bei ganz niedriger Temp. und Ggw. von SO_2 kurze Zeit gasförmig existieren kann. — Der aus den Kiesofen- und angrenzenden Staubkammern entnommene *Flugstaub* enthielt weder elementares Se, noch SeO_2. Auch in den abgekühlten Röstgasen ist SeO_2 nicht nachweisbar; die in den Glover eintretenden heißen Gase sind also zweifellos frei von SeO_2.

Im *Gloverturm* werden höchstens 20 % des Gesamtselens durch die Säure zurückgehalten, der größte Teil gelangt in die Kammern. — Der Gehalt und die Zustandsform des Se in der Gloversäure hängt von der Konz. und Denitrifikation ab. Eine nicht völlig denitrierte und sehr konz. Gloversäure enthielt sämtliches Se als SeO_2. Völlig denitrierte Gloversäuren geben beim Abkühlen einen roten Nd. von Se. Läßt man diesen absitzen und verdünnt auf ca. 30° Bé, so entsteht eine ziegelrote Fällung, die um so stärker ist, je schwächer die ursprüngliche Säure war. Der beim Verdünnen erhaltene Nd. kann nicht von einem Gehalt der Säure an SeO_2 stammen, sondern muß von einer Se-Verb. herrühren, die schon durch Verd. allein zerfällt: *„gebundenes Selen“*. — Die Reduktion von SeO_2 in der dem Glover zugeführten Nitrose ist auch bei völlig denitrierter und stark verd. Gloversäure unvollständig; letztere enthält neben viel SeO_2 um so mehr „gebundenes“ Se, je verdünnter die Säure war. — Durch Se blutrot gefärbte Gloversäure wird beim Passieren des Gay-Lussacturmes entfärbt, wobei anläßlich der B. von Nitrosylschwefelsäure sämtliches Se zu SeO_2 oxydiert wird.

In den Eintrittsrohren zu den *Bleikammern* findet sich viel dunkelrotbraunes Se, daneben „gebundenes“ Se, aber kein SeO_2; in der Kammer selbst ist bei normalem Betriebe in unmittelbarer Nähe in der Verlängerung und unterhalb des Eintrittsrohres nur Se, oberhalb außerdem SeO_2 nach-

weisbar; in einiger Entfernung findet sich dagegen nur SeO_2. — Rotwerden der Bodensäure in der Hauptkammer durch ausgeschiedenes Se ist ein Zeichen von Salpetermangel; trotzdem ist es vorteilhaft, in der Hauptkammer mit roter Bodensäure zu arbeiten, da hierdurch Salpetersparnis u. a. Vorteile erzielt werden. — Bei der *Konzentration der Kammersäure*, die also SeO_2 und Se (letzteres teils suspendiert, teils „gebunden") enthält, läßt sich wohl der Gehalt an SeO_2 und „gebundenem" Se durch Zugabe von Reduktionsmitteln (Holzkohle) von Pfanne zu Pfanne etwas vermindern, doch geht bei höherer Konz. das ausgeschiedene, schwer abfiltrierbare Se wieder in Lsg. Trotz der hohen Tempp. der letzten Pfannen (150 bis 160°) verflüchtigt sich in diesen kein Se; dies erfolgt erst schwach bei 170° im ersten der eigentlichen Konzentrationsapparate; dort beginnt anderseits die Lsg. des Se zu der grünfärbenden Verb. $SeSO_3$ (vgl. S. 798), die bei einer Konz. über 96.5% Monohydrat größtenteils unter SO_2-Entw. in SeO_2 übergeht. Dadurch erklärt sich, daß Se-haltige, 66grädige H_2SO_4 grün gefärbt, höher konzentrierte aber farblos ist. Ihr Lösungsvermögen für Se verliert konz. H_2SO_4 bei vorsichtiger Verd. unter Abkühlung bei einem Gehalt von 84.5% Monohydrat, entsprechend der Zus. H_2SO_4,H_2O. — H_2SeO_4 bildet sich bei der Konzentrierung nicht.

Aus dem Verhalten des Se im Kammerbetrieb und bei der Konzentrierung ergeben sich folgende Schlüsse: Unter gewöhnlichen Bedingungen wird Se in sämtlichen Modifikationen überall zu SeO_2 oxydiert, wo sich Nitrosylschwefelsäure bildet; anderseits entsteht SeO_2 überall, wo Nitrosylschwefelsäure vorwiegend durch Hydrolyse zers. wird; beide Bildungsweisen von SeO_2 werden durch Ggw. überschüssiger schwefliger Gase nicht wesentlich beeinflußt. Der Hauptanteil des von der Abröstung bis zur vollendeten H_2SO_4-Bildung mit den Gasen fortgeführten Se kann intermediär nur eine leichtflüchtige, labile und in niederer Oxydationsstufe (wahrscheinlich SeO-Stufe) stehende Se-Verb. sein, die je nach schwefliger oder nitroser Umgebung zu elementarem Se reduziert bzw. zu SeO_2 oxydiert wird. Ist diese Verb. an SO_2- oder SO_3-Moleküle gebunden, so ist sie längere Zeit beständig und ihre Lsg. in H_2SO_4 ist bei einem gewissen, von Konz. und Temp. weniger beeinflußten Gleichgewichtszustand existenzfähig. — Vgl. oben *„gebundenes"* Se; näheres über Zus. dieser Verb., über die Sulfoverb. des Se und über das Fortschreiten der Oxydation in der grünen Lsg. beim Erhitzen vgl. Original.

Für die *Selendarstellung* kommt vor allem die in den Kammergasen befindliche Hauptmenge des Se in Betracht. — Damit das Se möglichst in elementarer Form in den Bleikammerschlamm und nicht hauptsächlich als SeO_2 in die Kammersäure gelangt, arbeitet man zweckmäßig mit verteilter Gasführung, wodurch übermäßige B. von Nitrosylschwefelsäure verhütet und rote Bodensäure mit nur $^1/_3$ des Se-Gehaltes der gewöhnlichen Kammersäure erzielt wird. Littmann (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1039; *C.-B.* **1906**, 2, 980).

Zu S. 710, Z. 27 v. u. — Hier einschieben: e) Man versetzt den Schlamm mit konz. H_2SO_4 und einer dem Se-Gehalt entsprechenden Menge $NaNO_3$, rührt unter mäßiger Verdünnung (nicht unter 85% H_2SO_4) durch, behandelt mit Dampf, bis die Säure ca. 30° Bé zeigt, und entfernt etwa noch vorhandene Stickoxyde durch einen Luftstrom. Im Filtrat wird nach Zusatz von wenig HCl oder NaCl das Se durch gereinigtes SO_2 als Gallerte gefällt, die sich durch vorsichtiges Erwärmen zu einer kompakten Rosette zusammenballen läßt. Dieselbe enthält nach dem Trocknen bei 105° ca. 99% Se, meist neben wenig $PbSO_4$ und SiO_2, und kann durch Sublimation etc. völlig gereinigt werden. Littmann (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1039; *C.-B.* **1906**, 2, 980).

f) Koch (*D. R.-P.* 167457 (1903); *C.-B.* **1906**, 1, 984) benutzt zur Gewinnung von reinem Se aus Bleikammerschlamm die Unlöslichkeit von $PbSO_4$, des Hauptbestandteiles des Bleikammerschlammes, in H_2SO_4 von mittlerer Konz.: Man behandelt den Schlamm zwecks Auflösung des Se mit solcher Säure und mit $KMnO_4$ in mäßiger Wärme, worauf nach Zusatz von NaCl (um Ag zurückzuhalten) die resultierende Lauge verdünnt und filtriert, und aus dem erhaltenen Filtrat schließlich das Se in bekannter Weise durch Reduktionsmittel (SO_2) in reinem Zustande ausgefällt wird. Se fällt in der Kälte als rotes, amorphes Pulver, das beim Erwärmen der Lsg. in dieser zu eigentümlich geformten Konkretionen zusammenschmilzt, so daß die Gewinnung ohne Filtration durch Herausnehmen der nierenförmigen Knollen mittels Sieblöffel erfolgen kann, wodurch das Verfahren sehr vereinfacht und erweitert wird.

Reinigung. — Zu S. 712, Z. 14 v. u. — Hier einschieben: 5. Marc (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 393; *C.-B.* **1906**, 1318) empfiehlt zur Reinigung, das käufliche Se durch Lösen in HNO_3 in H_2SeO_3 umzuwandeln, in W. zu lösen und durch Alkalisulfit und HCl als Se zu fällen. Das abfiltrierte, gewaschene Präparat wird dann im Verbrennungsrohr aus einem Porzellanschiffchen im CO_2-Strom sublimiert. Längeres Erhitzen auf 100° bewirkt die Umwandlung in die kristallinische Form, die sich mit CS_2 durch Erhitzen am Rückflußkühler von S befreien läßt. Nach gründlichem Waschen mit A. und Ae. scheint das Präparat bis auf einen ca. 0.04 % betragenden Gehalt an SiO_2 rein zu sein.

Physikalische Eigenschaften. Spez. Gewicht. — Zu S. 716, Z. 28 v. o. — $D.^0_4$ des glasigen Se = 4.278. Cholodny (*J. russ. phys. Ges.* 38, (1906) Phys. Teil, 127; *C.-B.* **1906**, 2, 1471).

Zu S. 720, Z. 23 v. u. — $D.^0_4$ des amorphen Se = im Mittel 4.28. Cholodny.

Zu S. 724, Z. 4 v. o. — $D.^0_4$ des kolloidalen Se (aus vier Versuchsreihen) = 4.26 ± 0.01, fast übereinstimmend mit D. des amorphen Se (oben); also stellt das in wss. Lsg. enthaltene kolloidale Se nichts anderes als gewöhnliches amorphes Se dar. — Methode der Best. usw. vgl. Original. Cholodny.

Zu S. 727, Z. 29 v. o. — $D.^0_4$ des roten, kristallinischen (monoklinen) Se = 4.44. Cholodny.

Zu S. 730, Z. 5 v. u. — $D.^0_4$ des schwarzen, kristallinischen Se = 4.78. Cholodny (*J. russ. phys. Ges.* 38, (1906) Phys. Teil, 127; *C.-B.* **1906**, 2, 1471).

Löslichkeit in CS_2. — Zu S. 732, Z. 23 v. u. — Gut gereinigtes (vgl. oben) Se wird beim Erhitzen vollständig kristallinisch und ist in dieser Form bei Zimmertemp. in reinem CS_2 nicht nachweisbar löslich. Marc (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 393; *C.-B.* **1906**, 1, 1318).

Elektrische Eigenschaften. — Zu S. 734, Z. 27 v. o. — Die Einstellung des mit der Temp. verschiebbaren, aber nur bei höherer Temp. mit meßbarer Geschwindigkeit sich einstellenden Gleichgewichtes zwischen den beiden von Marc nachgewiesenen kristallinischen Formen Se_A und Se_B (vgl. S. 733) wird durch Katalysatoren (besonders durch Ag) beschleunigt. — Die Form A besitzt praktisch keine Leitfähigkeit; die früher in ihr beobachtete Leitfähigkeit ist auf Ggw. von SeO_2 zurückzuführen. Wenn das Se in einem lang-

amen Strome von N oder CO_2 (frei von O) umsublimiert wurde, so war der Widerstand einer Pastille mehr als 10^{10} Ω bei zwei Volt Spannung. Auf Zusatz von 1 % SeO_2 entstand gute Leitfähigkeit. Die Aenderung der Leitfähigkeit des SeO_2 in Se mit der Temp. wird durch die Formel $\lg \lambda = K + \xi \lg T$ ausgedrückt. (Tabelle über ξ- und K-Werte für eine große Reihe von Pastillen vgl. Original). Die Uebereinstimmungen zwischen Rechnung und Messung erscheinen oberhalb 70° genügend groß. — Die Umwandlung von A in B findet immer bei 210° statt.

Nachdem in Ag ein Mittel gefunden war, das Gleichgewicht A $\rightleftarrows$ B in wenigen Tagen bei Zimmertemp. zu erreichen, ermittelte Marc den Verlauf der Leitfähigkeitskurve. Diese zeigt bei ca. 100° ein Maximum; die von oben erreichten Werte liegen stets höher.

Nach den experimentellen Ergebnissen muß man drei Vorgänge bei der Veränderung der Leitfähigkeit des Se beobachten können: Veränderung der Leitfähigkeit durch Umwandlung, durch Phasenausgleich und durch Veränderung, die durch den Temperaturkoeffizienten der vorliegenden Form bedingt ist. Hieraus läßt sich erklären, warum bei der Messung der Gleichgewichtskurve das Gleichgewicht sowohl bei abnehmender als auch bei zunehmender Temp. scheinbar von oben erreicht wurde (vgl. Original). Marc (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 446; *C.-B.* **1906**, 2, 1381).

Bezüglich des elektrischen Verhaltens unter dem Einfluß von Wärme und Licht untersuchte Schrott (*Ber. Wien. Akad.. Math.-naturw. Kl.* **115**, (1906) Abt. IIa, 1; *C.-B.* **1907**, 1, 7) folgende Modifikationen: 1. Das durch Erwärmen des amorphen Se entstandene; 2. das aus K_2Se dargestellte grau kristallinische; 3. das aus CS_2 rot kristallisierte und 4. die sich aus rotem, amorphem Se durch langes Verweilen unter Chinolin bildenden Modifikationen. Sämtliche Substanzen wurden gepulvert, nach der Methode von Streintz (*Ann. Phys.* **3**, (1900) 1; **9**, (1902) 854; *C.-B.* **1900**, 2, 553; **1902**, 2, 1493) zu Zylindern gepreßt und in dieser Form auf ihr elektrisches Verhalten untersucht. Beim Pressen ging durch den hohen Druck (10000 kg pro qcm) das rote, gefällte Se in die schwarze, glasige Modifikation über. Die durch Erhitzen erhaltenen grau kristallinischen Präparate waren sämtlich sehr labil und zeigten bald positive, bald negative Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. — Die von Siemens (S. 733) und von Ruhmer (S. 740) definierten Modifikationen konnten nicht bestätigt werden. Das aus K_2Se erhaltene, kristallinische Se („Selen A") leitet den Strom nicht und besitzt keine Lichtempfindlichkeit; es ist die Grundform der grauen Modifikation und bei gewöhnlicher Temp. stabil. Durch Erwärmen bildet es sich in metallisches „Selen B" um, das den Strom wie ein Metall leitet und der alleinige Träger der Lichtempfindlichkeit ist. Die roten Formen gehen bei längerem Stehen unter Chinolin oder CS_2 in Selen B über, daher leiten sie unter diesen Umständen den Strom und besitzen Lichtempfindlichkeit. Die durch Erhitzen des amorphen oder des Selen A erhaltenen Formen stellen eine feste Lsg. von B in A dar; ihr elektrisches Verhalten wird durch den Gehalt an B bestimmt. — In der Nähe des Schmp. (etwa 210°) hört die Lichtempfindlichkeit auf, bei darauf folgender Abkühlung zeigt sich Widerstandsvergrößerung bei Belichtung („Lichtempfindlichkeit II. Art"). Die Verminderung des Widerstandes durch Belichtung kann durch eine Ionisierung des Selens B, die Vergrößerung durch eine durch das Licht erzeugte Polymerisation erklärt werden. Schrott.

Zu S. 735, Z. 25 v. u. — Gegen Licht ist Se um so empfindlicher, je weniger kompakt seine metallische Modifikation ist. Wahrscheinlich beruht die Wrkg. des Lichtes auf zwei Ursachen: 1. auf einer Veränderung der Oberfläche des Se; 2. auf Erwärmung infolge Absorption von Lichtstrahlen. Coste (*Compt. rend.* **141**, (1905) 715; *C.-B.* **1906**, 1, 8).

Zu S. 737, Z. 26 v. o. — Präpariert man die Selenzellen nicht in der üblichen Weise, sondern läßt man sie nach dem Aufbringen des geschmolzenen Se erkalten und bringt sie dann in ein Bad von geschmolzenem Pb, in dem man sie wieder erkalten läßt, so zeigen sie Anomalitäten. Messungen des Widerstandes bei Wechselstrom von verschiedenen Spannungen und des Widerstandes im Dunkeln und im Licht, nachdem direkt vorher eine Potentialdifferenz an die Zelle angelegt war, ergaben, daß die im Bleibad abgekühlten Zellen ohne sichtbare Veränderung anfangs einen sehr hohen Widerstand zeigen, der allmählich auf sehr kleine

Werte sinkt. Der photoelektrische Effekt ist anfangs positiv, nach zehn Tagen Null und nimmt nach dreißig Tagen kleine, negative Werte an; d. h. der Widerstand im Lichte steigt. Legt man zehn Sekunden lang einen Wechselstrom von ca. 100 Volt an, so steigt der Widerstand bei allen Zellen. Bei den gewöhnlichen Zellen steigt der photoelektrische Effekt dabei, bei den im Bleibad abgekühlten ist er vor Anlegung des Potentials negativ, danach positiv. Letztere Zellen werden nach ca. 36 Stunden in bezug auf Widerstand und photoelektrischen Effekt wieder normal, die gewöhnlichen erst nach ca. einer Woche. Bei den gewöhnlichen Zellen nimmt die Wrkg. des angelegten Wechselstromes auf Widerstand und photoelektrischen Effekt mit steigender Voltzahl anfangs rasch zu, um dann von der Voltzahl fast unabhängig zu werden. Bei den im Bleibad behandelten Zellen wird der photoelektrische Effekt Null, wenn 40 bis 50 Volt angelegt werden; bei stärkerer Voltzahl steigt der Effekt rasch an. Pochettino u. Trabacchi (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 27; *C.-B.* **1906**, 2, 744).

Zu S. 740, Z. 25 v. u. — Die gleichen Metalle, die nach Bidwell die Lichtempfindlichkeit beeinflussen (vgl. S. 741, unten), beschleunigen die Umwandlung der Marc'schen Formen $Se_B \rightleftarrows Se_A$, so daß nur bei deren Ggw. eine dem Gleichgewicht nahestehende Form erreicht wird (vgl. S. 883, unten). Daraus kann man schließen, daß am Lichte das Gleichgewicht $Se_A \rightleftarrows Se_B$ zugunsten des letzteren verschoben wird. Nahe dem Dunkelgleichgewicht wäre dann größere Lichtempfindlichkeit und in den katalysatorhaltigen Pastillen geringere Trägheit und Ermüdung zu erwarten. Marc (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 446; *C.-B.* **1906**, 2, 1381).

Zu S. 741, Z. 5 v. o. — Die Zustandsänderungen, die Se unter dem Einfluß von Wärme, Licht und Druck erleidet, können durch Messung der Leitfähigkeit nachgewiesen werden. So sinkt z. B. der Widerstand einer Selenplatte bei Bestrahlung mit einer zehnkerzigen Lampe in 1 m Abstand in fünf Sekunden von 750000 auf 425000 Ω, während die Rückkehr zum Anfangszustand nur langsam erfolgt. Auch beim Erwärmen nimmt die Leitfähigkeit rasch zu, beim Abkühlen dagegen nur langsam ab (vgl. unten). Daher wird Se im allgemeinen noch einen Rest vom Leitvermögen besitzen, welcher nicht den jeweiligen äußeren Umständen entspricht. Ist dieser beträchtlich, so spricht die Selenzelle auf Erwärmung weniger an, als man erwarten müßte. Coste (*Compt. rend.* **143**, (1906) 822; *C.-B.* **1907**, 1, 390).

Zu S. 741, Z. 28 v. u. — Beim Abkühlen auf die gewöhnliche Temp. nimmt das umgewandelte metallische Se den Endwert seines Leitvermögens erst nach einiger Zeit an. Der Widerstand eines Parallelepipeds von den Kanten 90, 1 und 0.5 mm (mit Elektroden aus sibirischem Graphit und sorgfältig gereinigtem Se) betrug:

am Anfang	44000 Ω	nach 24 Stunden	78000 Ω
nach einer Stunde	60000 „	nach 48 bis 96 Stunden	86000 „
nach zwei Stunden	63500 „		

Coste (*Compt. rend.* **141**, (1905) 715; *C.-B.* **1906**, 1, 8). — Vgl. oben.

Molekulargrösse. — Zu S. 745, Z. 8 v. u. — Bestimmung der Molekulargröße des Se in Schwefelchlorür ergab, daß Se (ähnlich wie S, S. 850) in S_2Cl_2 bis zu Einzelatomen zerlegt wird, wobei die Lsg. dunkelrot wird. In flüssigem Br ist Se unl. Beckmann u. Geib (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 96; *C.-B.* **1906**, 2, 1636).

Chemisches Verhalten. — Zu S. 747, Z. 19 v. o. — *Thionylchlorid* und Se wirken bei gewöhnlicher Temp. nur sehr wenig, bei 300° stark aufeinander ein, nach: $2SOCl_2 + Se = SeCl_4 + SO_2 + S$. Am besten erhitzt man elementares Se im Rohr in den Dämpfen von $SOCl_2$ (wie bei SeO_2, vgl. S. 886). — Mit *Sulfurylchlorid* reagiert Se sofort; am besten, wenn Se im Rohr in den Dämpfen von SO_2Cl_2 erhitzt wird. Die Rk. verläuft nach: $2SO_2Cl_2 + Se = SeCl_4 + 2SO_2$. Lenher u. North (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 33; *C.-B.* **1907**, 1, 928).

Zu S. 747, Z. 20 v. o. — Graue Se-Stäbchen werden weder bei Zimmertemp. noch bei 100° in 1-n. KOH gelöst, während rohes Se merklich

gelöst wird. Se verhält sich also gegen KOH analog wie Te (vgl. dort) und anders als S (vgl. S. 850). Le Blanc (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 649; *C.-B.* **1906**, 2, 1100).

Zu S. 747, Z. 30 v. u. — 7. Se gibt mit *Borax* eine lichtrosa Schmelze; mit mehr Se entsteht eine rotbraune Schmelze, die durch B_2O_3 scharlachrot wird. Der *Phosphorsalzschmelze* erteilt Se, mit oder ohne B_2O_3, eine graue, graphitähnliche Färbung. Hoffmann (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1089; *C.-B.* **1906**, 2, 720).

Analytisches. — Zu S. 747, Z. 5 v. u. — *Titrimetrische Bestimmung*: Man behandelt das zu untersuchende Material, gewöhnlich H_2SO_4, im Wasserbade wiederholt mit starker HNO_3 bis zur völligen Lsg. des Se, entfernt die Stickoxyde aus der h. Lsg. durch einen kräftigen Luftstrom, oxydiert in der mäßig warmen, schwefel-salpetersauren Lsg. H_2SeO_3 mit überschüssiger $^1/_{10}$-n.$KMnO_4$-Lsg. zu H_2SeO_4 und titriert nach kurzer Zeit mit $^1/_{10}$-n. Oxalsäure zurück. Littmann (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1039; *C.-B.* **1906**, 2, 980).

SELEN UND WASSERSTOFF.

Selenwasserstoff. Darstellung. — Zu S. 750, Z. 12 v. u. — Entwicklungsapparat für H_2Se vgl. Burger u. Neufeld (*Z. f. chem. Apparatenkunde* **1**, (1906) 777; *C.-B.* **1907**, 2, 521).

SELEN UND SAUERSTOFF.

Selendioxyd. — Zu S. 759, Z. 12 v. o. — Erhitzt man ein Porzellanschiffchen mit SeO_2 in einem Glasrohr in Dämpfen von *Thionylchlorid*, so findet sofort unter starker Wärmeentw. Rk. statt, nach: $2SOCl_2 + SeO_2 = SeCl_4 + 2SO_2$. — *Sulfurylchlorid* wirkt auf SeO_2 auch bei erhöhter Temp. und starkem Drucke nicht ein. Lenher u. North (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 33; *C.-B.* **1907**, 1, 928).

Selenige Säure. — Zu S. 764, Z. 11 v. o. — Das durch Reduktion von H_2SeO_3 mittels Glucoselsg. entstehende amorphe, ziegelrote Se (vgl. d. Bd. S. 764) löst sich allmählich in konz. H_2SO_4 unter B. von $SeSO_3$ (vgl. d. Bd. S. 798). Dieses Sulfoxyd scheidet im Laufe einer gewissen Zeit freies Se ab, das sich von der ersteren Modifikation, wie folgt, unterscheidet: Es ist braun, bald hell-, bald dunkelbraun; wird im diffusen Lichte auch nicht zeitweise fluoreszierend, backt mit der Zeit nicht zusammen und geht nicht in eine zähe, an den Wandungen haftende Masse über. In Berührung mit CS_2, in dem es schwer lösl. ist, erfährt sein physikalischer Zustand keine Veränderung. Im Sonnenlichte verwandelt es sich nur sehr langsam und allmählich in schwarzes, amorphes, pulverförmiges Selen. Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **143**, (1906) 682; *C.-B.* **1907**, 1, 145).

Zu S. 764, Z. 12 v. u. — Der bei der Reduktion von H_2SeO_3 durch Lävulose erhaltene Nd. ändert sich nicht bemerkbar, wenn er mit destilliertem W. überschichtet und der Luft ausgesetzt wird. Wird er aber unter eine Lsg. mit überschüssiger H_2SeO_3 gebracht, so zerfällt er in zerstreutem Lichte und bildet eine zarte, durchscheinende, im durch- und auffallenden Lichte braune Schicht. Läßt man unter denselben Bedingungen die Sonnenstrahlen direkt auffallen, so geht das Se in eine allotrope Modifikation über, wird dichter und zerfällt allmählich. Gleichzeitig wird eine lichte, bläuliche Fluorescenz bemerkbar, die nach einiger Zeit verschwindet, während der Selenniederschlag im auffallenden Lichte braun, im durchfallenden bläulich schwarz erscheint. In der sauren Fl. löst sich der Nd. teilweise, ohne daß die Ggw. eines Hyposelenites zu entdecken ist; der nicht gelöste Teil aber verwandelt sich unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen in eine schwarze, amorphe, pulverartige, bei gewöhnlicher Temp. in CS_2 unl. Selenvarietät. Oecnhser de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1906**, 503; *C.-B.* **1906**, 2, 1104).

Selensäure. Siedepunkt. — Zu S. 777, Z. 21 v. o. — Läßt sich im Vakuum des Kathodenlichtes glatt rektifizieren: Siedepunkt 172° (Steighöhe der Dämpfe 85 mm); die in der Vorlage großkristallinisch erstarrte Masse schmilzt bei 61 bis 62°. STRECKER u. KRAFFT (*Ber.* **39**, (1906) 2198; *C.-B.* **1906**, 2, 426).

SELEN UND STICKSTOFF.

Zu S. 784, Z. 17 v. o. — Hier einschieben: A. I. *Hydrazinselenat.* $N_2H_4H_2SeO_4$. — Wird erhalten, wenn man in eine Mischung von einem Mol. H_2SeO_4 (D. = 1.4) und zwei Vol. Alkohol ein Mol. Hydrazinhydrat (50 %ig), das mit vier Mol. A. verdünnt ist, bei etwa 0° gießt, sogleich filtriert und wiederholt mit A. und Ae. wäscht. — Das Salz ist auch in trockenem Zustande wenig beständig; verbrennt beim Erhitzen, in größeren Mengen unter Explosion. — Ist in W. ziemlich ll. — Entspricht in seiner Zus. wohl der Formel $N_2H_4H_2SeO_4$.

Die wss., stark saure Lsg. färbt sich allmählich rot unter Abscheidung von Se. Wie das saure, aber nicht das neutrale Hydrazinsulfat Doppelsulfate, z. B. mit $CuSO_4$, bildet (vgl. d. Bd. S. 644), so liefert auch die Lsg. des Hydrazinselenats mit einer Lsg. von Kupferselenat einen ähnlichen, ziemlich beständigen Nd., wohl von der Formel $[(N_2H_5)_2SeO_4,CuSeO_4]_2,H_2O$. RIMINI u. MALAGNINI (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 561; *C.-B.* **1907**, 1, 86).

Ammoniumselenat. $(NH_4)_2SeO_4$. — Zu S. 785, unter B, 2. — TUTTON (*J. Chem. Soc.* 88 (1906) 1059; *Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 153; *Z. Kryst.* **42**, (1906) 529) macht über das $(NH_4)_2SeO_4$ die folgenden Angaben:

Darstellung. — Man verdünnt reine H_2SeO_4 mit der gleichen Menge W., sättigt die Lsg. mit NH_3, filtriert und konzentriert zur Kristallisation. Die konz. Lsg. ist sehr viskos. Unter verschiedensten Kristallisationsbedingungen wurden stets monokline Kristalle erhalten; ebenso aus Eisessig. TUTTON.

Eigenschaften. — Sehr zerfließliche Kristalle. — Kristallsystem: monoklin, holoedrisch. — a : b : c = 1.8900 : 1 : 1.1987; $\beta = 64°31'$. — Prismatisch nach der Symmetrieachse oder tafelförmig parallel zur Basis, zum Orthopinakoid oder zur Hemipyramide o' $\{\bar{1}11\}$. — Pseudohexagonal; Neigung der Flächen der primären Prismenzone ca. 60°. — Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, m $\{\bar{2}01\}$, p {110}, p' {310}, o {111}, o' $\{\bar{1}11\}$, n $\{\bar{3}11\}$. — Zwillinge gewöhnlich nach einer Fläche, senkrecht zur Symmetriefläche und zur Normale auf c {001}; die letztere ist die Zwillingsachse. — Spaltbarkeit nach drei Richtungen: nach a {100} am vollkommensten; nach c {001} weniger vollkommen; ferner nach b {010}.

	Beobachtet.	Ber. TUTTON.		Beobachtet.	Ber. TUTTON.
{100} : {001}	= 64°31'	—	$\{\bar{1}11\}$: $\{\bar{1}00\}$	= 81°46'	81°46'
{001} : $\{\bar{2}01\}$	= 68°27'	68°22'	{001} : {111}	= 43°51'	43°53'
$\{\bar{2}01\}$: $\{\bar{1}00\}$	= 47° 2'	47° 7'	{111} : {110}	= 33°30'	33°33'
{100} : {310}	= 29°36'	29°38'	{001} : {110}	= 77°22'	77°26'
{310} : {110}	= 30° 0'	30° 0'	{110} : $\{11\bar{1}\}$	= 43°19'	43°16'
{100} : {110}	= 59°38'	—	$\{11\bar{1}\}$: $\{00\bar{1}\}$	= 59°18'	—
{110} : $\{\bar{1}10\}$	= 60°42'	60°44'	$\{\bar{2}01\}$: $\{\bar{1}11\}$	= 55°50'	55°47'
{100} : {111}	= 52°58'	52°56'	$\{\bar{1}11\}$: {110}	= 54°18'	54°20'
{111} : $\{\bar{1}11\}$	= 45°16'	45°18'	{110} : $\{31\bar{1}\}$	= 34°34'	34°35'
{100} : $\{\bar{1}11\}$	= 98°14'	98°14'	$\{31\bar{1}\}$: $\{20\bar{1}\}$	= 35°18'	35°18'
$\{\bar{1}11\}$: $\{\bar{3}11\}$	= —	38° 2'	{110} : $\{20\bar{1}\}$	= 69°52'	69°53'
$\{\bar{3}11\}$: $\{\bar{1}00\}$	= —	43°44'			

Das normale Ammoniumselenat $(NH_4)_2SeO_4$ kristallisiert also nicht wie $(NH_4)_2SO_4$ und die normalen Sulfate und Selenate von K, Rb und Cs

rhombisch, sondern monoklin. Eine Untersuchung der von v. HAUER erhaltenen und von v. LANG beschriebenen rhombischen Kristalle (Originalkristalle von LANG) ergab, daß dieselben tatsächlich rhombisch sind, aber durch Sulfat verunreinigt sind, was ihre Form erklärt. Wohl aber erhielt TUTTON rhombische Mischkristalle von $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)_2SeO_4$ (vgl. unten). — TUTTON hält $(NH_4)_2SeO_4$ für dimorph und die ganze Reihe von Sulfaten und Selenaten für isodimorph. TUTTON.

Spez. Gewicht. — $D_4^{20} = 2.194$. TUTTON.

Molekularvolumen. — 81.12. TUTTON.

Löslichkeit. — In 100 T. W. bei $7^0 = 117$ g; bei $59^0 = 164$ g; bei $100^0 = 197$ g. TUTTON.

Brechungsindex. — Für Na-Licht im Mittel = 1.5694.

Molekularrefraktion. — Der Kristalle: im Mittel 45.92; der ca. 44 bis 48 %igen wss. Lsg.: im Mittel 46.79. — Für Strahlen parallel zur Symmetrieachse und die C-Linie (H_α) gilt: $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = 0.1468$; $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 26.13$; $\frac{n-1}{d} M = 45.22$. TUTTON.

Näheres über optische und kristallographische Verhältnisse vgl. Original.

	Ber. für $(NH_4)_2SeO_4$	Gef. TUTTON.
Se	44.16	43.72

Mischkristalle von $(NH_4)_2SeO_4$ mit $(NH_4)_2SO_4$. — Aus Lsgg. von der Zus. $(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2SeO_4$ kristallisierten rhombische Kristalle: Erste Kristallisation: $D_4^{20} = 1.813$; Prozentgehalt an $(NH_4)_2SeO_4 = 9.7$ %. — Zweite Kristallisation: $D_4^{20} = 1.822$; Prozentgehalt an $(NH_4)_2SeO_4 = 11.8$ %.

Aus Lsgg. von der Zus. $(NH_4)_2SO_4 + 2(NH_4)_2SeO_4$ kristallisierten zunächst nicht gut ausgebildete Kristalle, dann wurde eine Kristallisation mit zwei Arten von Kristallen erhalten: 1. Rhombische, tafelförmige; $D_4^{20} = 1.840$; Prozentgehalt an $(NH_4)_2SeO_4 = 16.1$ %. — 2. Monokline, lange Prismen; $D_4^{20} = 2.066$; Prozentgehalt an $(NH_4)_2SeO_4 = 69.7$ %. TUTTON.

Bruno Linne.





